ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

116. BAND

ERSTES UND ZWEITES HEFT

MIT 27 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1939

Z. anal. Chem.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"**

bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, meist in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Das Honorar für Originalabhandlungen beträgt je Druckbogen RM 32.—, jedoch werden nicht mehr als 1½ Druckbogen honoriert. Außerdem werden 25 Sonderabdrücke ohne Berechnung geliefert. Weitere 75 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt; die Zeitschrift wird daher in zwanglos erscheinenden Heften ausgegeben, deren 12 einen Band bilden. Jährlich erscheinen 3—4 Bände zum Preise von je RM 24.—, das Einzelheft kostet RM 2.40.

Anfragen, die sich auf den Bezug der Zeitschrift oder einzelner Nummern, auf Anzeigen und Zahlungeu beziehen, sind zu richten an den

Verlag der Zeitschrift für analytische Chemie, Berlin W 9, Linkstr. 22/24.

Band 116

Inhaltsverzeichnis

Heft 1 u. 2

Originalabhandlungen

Seite

Neuberger, A., Titrationen mit polarometrischer Endpunktsanzeige (mit 7 Abbildungen) 1

Schuhecker, K., Glühen des Phosphatniederschlages bei der klassischen Bestimmung des Magnesiums und der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat 14

Sagortschew, B., Über die Untersuchung von Fällungsvorgängen, bei denen sich Wismut- und Blei-Ionen beteiligen, mit Hilfe der entsprechenden radioaktiven Isotope (mit 1 Abbildung) 21

Török, T., Einige flammenspektralanalytische Beobachtungen (mit 1 Abbildung) 29

Szép, E. und **Cieleszky, W.,** Einfache Apparatur zur Bestimmung von Arsenspuren, auch in Anwesenheit von Antimon (mit 1 Abbildung) 34

Raikow, P. N., Beitrag zur Frage nach dem Zurückhalten von Alkalien durch die Metallhydroxyde der Chromgruppe 39

Raikow, P. N., Neue Methode zur Prüfung des Honigs auf Stärkesirup 40

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Potentiometrie (H. J. C. Tendeloo. A. L. Saidess. I. M. Kolthoff und J. J. Lingane. W. Hiltner und Luzia Seidel. W. Hiltner und W. Grundmann. M. W. Tamele und L. B. Ryland) 43

Mikrochemische Apparate und Laboratoriumsbehelfe (W. R. Kirner. H. C. Howard. F. Breuer. H. Sternberg. D. F. Hayman. F. Schneider und H. L. van Mater. E. Abrahamczik. E. B. Hershberg und Gertrude W. Wellwood. E. V. Britzke und E. Hoffmann. P. Röscheisen und P. Brettner. F. Pavelka. F. Canal. A. Friedrich.

Fortsetzung III. Umschlagseite

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

116. BAND

MIT 68 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1939

Z. anal. Chem.

Die Zeitschrift für analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird.

Printed in Germany

Inhalt des 116. Bandes.

Originalabhandlungen.

Seite

Daubner, W., Trennung des Mangans von Aluminium- und Eisensalzen und die maßanalytische Bestimmung dieser Metalle 309

Diemair, W., Strohecker, R. und **Keller, H.,** Beitrag zur Kenntnis flüchtiger Schwefelverbindungen (mit 3 Abbildungen) 385

Fuchshuber, H., Siliciumbestimmung durch direkten Kieselsäureaufbau (mit 1 Abbildung) 421

Hackl, O., Untersuchungen über verschiedene Methoden zur Fluor-Bestimmung in Silicat-Gesteinen 92

Holleck, L., Die analytische Bestimmung des Europiums in Gemischen seltener Erden mit Hilfe des Polarographen (mit 6 Abbildungen) . 161

Jány, J. und **Morvay, A.,** Vergleichende Versuche zur Extraktion fetthaltiger Stoffe 166

Jesser, H. und **Thomae, E.,** Jod-Luft-Untersuchungen 305

Klemen, R. und **Škerlak, T.,** Beitrag zur Maltosebestimmung nach Bertrand 169

Maier, Willi, Die Kupferbestimmung nach Schachkeldjan mit Hilfe des lichtelektrischen Colorimeters nach Lange (mit 5 Abbildungen) 410

Mayr, C. und **Gebauer, A.,** Zur Aufklärung der Makro- und Mikroreaktion des Eisens mit Thioglykolsäure 225

Milbauer, J., Über die Bestimmung von freiem Bleioxyd in der Mennige 427

Neuberger, A., Titrationen mit polarometrischer Endpunktsanzeige (mit 7 Abbildungen) 1

Niculescu, M., Identifizierung und Bestimmung der Milchsäure in alkoholisch vergorenen Flüssigkeiten (mit 1 Abbildung) 175

Nydahl, F., Die Bestimmung des Kupfers im Rauhfutter nach der Diäthyldithiocarbamat-Methode 315

Plank, E., Colorimetrische Bestimmung des Cers (mit 2 Abbildungen) . 312

Quitmann, E. und **Cauer, H.,** Verfahren zur chemischen Analyse der Nebelkerne der Luft (mit 2 Abbildungen) 81

Raikow, P. N., Beitrag zur Frage nach dem Zurückhalten von Alkalien durch die Metallhydroxyde der Chromgruppe 39

Raikow, P. N., Neue Methode zur Prüfung des Honigs auf Stärkesirup 40

Reiff, F. und **Toussaint, Susanne Maria,** Die Bestimmung von Gesamtalkali und freiem Alkali in Lösungen von Natriumstannat . . 404

Ringbom, A. und **Sundman, F.,** Zur Theorie und Praxis der lichtelektrischen Maßanalyse (mit 4 Abbildungen) 104

Ripan-Tilici, Raluca, Eine neue potentiometrische Methode zur Bestimmung der selenigen Säure mit Silber-Ion 431

Sagortschew, B., Über die Untersuchung von Fällungsvorgängen, bei denen sich Wismut- und Blei-Ionen beteiligen, mit Hilfe der entsprechenden radioaktiven Isotope (mit 1 Abbildung) 21

Samuelson, O., Über die Verwendung von basenaustauschenden Stoffen in der analytischen Chemie I (mit 1 Abbildung) 328

Seite

Schuhecker, K., Glühen des Phosphatniederschlages bei der klassischen Bestimmung des Magnesiums und der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat 14

Spacu, P. und **Niculescu, M.,** Über die quantitative Trennung des Eisens von Kupfer und Mangan und die Bestimmung dieser Elemente (mit 1 Abbildung) 119

Sreenivasan, A. und **Sadasivan, V.,** Der Mechanismus der katalytischen Wirkung des Selens bei der Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl 244

Szép, E. und **Cieleszky, W.,** Einfache Apparatur zur Bestimmung von Arsenspuren, auch in Anwesenheit von Antimon (mit 1 Abbildung) 34

Török, T., Einige flammenspektralanalytische Beobachtungen (mit 1 Abbildung) 29

Wirtz, H., Zur Bestimmung von Molybdän in Ferromolybdän, namentlich auf potentiometrischem Wege 240

Zeutzius, J., Über eine einfache Methode zur Bestimmung des Schwefels in Stahl und Eisen (mit 1 Abbildung) 102

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. O. Fuchs. P. Haas. R. Klockmann.

Potentiometrie (H. J. C. Tendeloo. A. L. Saidess. I. M. Kolthoff und J. J. Lingane. W. Hiltner und Luzia Seidel. W. Hiltner und W. Grundmann. M. W. Tamele und L. B. Ryland) 43

Mikrochemische Apparate und Laboratoriumsbehelfe (W. R. Kirner. H. C. Howard. F. Breuer. H. Sternberg. D. F. Hayman. F. Schneider und H. L. van Mater. E. Abrahamczik. E. B. Hershberg und Gertrude W. Wellwood. E. V. Britzke und E. Hoffmann. P. Röscheisen und P. Brettner. F. Pavelka. F. Canal. A. Friedrich. K. Schwarz. E. Abel und F. Fabian. F. Hecht. D. S. Binnington. M. L. Nichols. W. McNevin. K. T. R. Lundgren) [mit 12 Abbildungen] 46

Atomgewichte [Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie (G. P. Baxter, M. Guichard, O. Hönigschmid und R. Whytlaw-Gray)] 123

Qualitative Analyse [M. B. Rane und K. Kondaiah. A. R. Middleton und G. T. Wernimont. S. L. Archangelowa. M. Stschigol und N. Dubinski. L. W. N. Godward und A. M. Ward. A. D. Worobjewa. P. Wukolow. A. Reich. N. A. Tananajew. F. P. Dwyer. R. H. Bullard. J. S. Knapper. K. A. Craig und G. C. Chandlee. W. I. Kosakow. L. Szebellédy und M. Ajtai. M. Uljanitschew. M. S. Platonow, N. F. Kriwoschlykow und A. A. Marakajew. M. J. Petrow. K. M. Rauner) 124

Mikrochemie. Physikalische und physikochemische Methoden und Apparate (S. Hochberg und V. K. La Mer. J. Gicklhorn. J. Gicklhorn und A. Nistler. R. Collander. N. P. Peskoff.

Seite

A. E. Wright. A. Szegvàri. Y. P. Liu und T. P. Chou. H. Y. Fang und P. P. T. Sah. L. Kofler. G. Linck und E. Köhler. A. E. Sandström. Ph. Groß, H. Steiner und F. Krauss. E. A. Hauser und C. J. Frosch. S. Dushman. C. J. Frosch und E. A. Hauser. H. A. Abramson, L. S. Moyer und A. Voet. H. A. Abramson. H. A. Abramson und E. B. Grossman. S. Komagata. G. E. van Gils) [mit 2 Abbildungen] 132

Mikro-Mineralanalyse (H. Schäfer) 140

Literatur (H. J. Schumacher. K. Bechert und Chr. Gerthsen. Werner Kuhn) 335

Colorimetrische p_H-Bestimmung (A. Leclère. A. Hahn und A. Kretschmann. C. Du Rietz. C. Du Rietz und S. Hähnel. Dr. N. Gerber Co. m. b. H. F. Tödt. L. S. Foster und I. J. Gruntfest. M. Déribéré. L. J. Desha, R. E. Sherrill und L. M. Harrison. G. Kloz. H. Leonhardt. N. Bjerrum. G. S. Hartley. W. B. Fortune und M. G. Mellon. I. M. Kolthoff und L. S. Guss. H. Eichler. H. Gorke, E. Köppe und F. Staiger. A. Thiel. F. W. Panepinto und M. Kilpatrick. T. Teorell und E. Stenhagen. W. L. German und A. I. Vogel) [mit 1 Abbildung] 336

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

C. Mahr. H. Mesech. H. Schnellenbach.

Eisen, Stahl (J. H. Yoe. H. W. Swank und M. G. Mellon. S. L. Chien und T. M. Shih. J. W. Karjakin und W. N. Winogradow. G. Delbart und J. Lieutaud. C. J. G. Malmberg. C. J. G. Malmberg und J. G. Holmström. I. T. Taranenko. E. Jaboulay) 57

Zinn (R. E. D. Clark. W. S. Ssyrokomski und R. S. Pilnik. J. S. Knapper, K. A. Craig und G. C. Chandlee. J. J. Lurje und M. I. Troitzkaja) 58

Zink (I. M. Kolthoff und R. Moltzau. A. G. Bossin und S. S. Jofan. I. T. Taranenko) 59

Erdalkalien (F. Rogoziński. W. T. Tschuiko. W. Hornke. L. D. Rasskin und I. F. Drosd. A. Giacalone und R. Indovina) 60

Bestimmung von Kupfer (G. Gallo. V. J. Occleshaw. J. Ibarz und A. Feyto. J. Pfanhauser und J. Jacewiczówna. B. L. Herrington und J. G. Brereton) 140

Colorimetrie, Photometrie (H. Ellinger. Siemens und Halske A.-G. H. v. Uslar. R. Sewig. E. Hoffmann. M. Matsui und Mitarbeiter. A. del Campo, F. Burriel und L. G. Escolar. W. G. Exton) 142

Verschiedene Methoden (A. W. Dumanskiij und O. W. Neumann. H. Arnfelt. R. K. Abrams. O. Schales. W. Specht) 143

Carbonate (R. Chandelle und H. Etienne. A. F. Kitching. A. Thiel. J. W. McBain) 183

Arsentrioxyd (N. I. Spitzin und E. I. Miller. N. S. Artamonow und S. Ch. Bachtiarowa. H. A. Bright) 184

Analytische Verwendung von Sulfin- und Seleninsäuren (F. Feigl) . 185

Bestimmung von Legierungsbestandteilen (K. Brückner. I. W. Tananajew und J. Dawitaschwili) 253

Seite

Nachweis und Bestimmung der Alkalien (I. M. Korenman und M. M. Furssina. F. Nydahl. R. Liegeois. J. Kielland. S. Goy. M. I. Ilmenew. J. E. Gieseking und H. J. Snider. W. F. Wepritzkaja und M. L. Gurewitsch) 434

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. P. Haas. Lina Keil. O. Ripl.

Literatur (F. Micheel) 347

1. Elementaranalyse.

Mikro-Elementaranalyse (W. H. Rauscher. P. Piutti und D. Dinelli. O. Gasparini. A. Schöberl, R. Jarczynski und P. Rambacher. H. Roth. P. H. Hermans. A. Rosenheim und H. Vermehren) [mit 2 Abbildungen] 61

Mikro-Elementaranalyse (R. J. Williams, E. Rohrman und B. E. Christensen. D. F. Hayman und S. Adler. J. R. Spies und Th. H. Harris. F. Breuer. C. Brecher. J. E. Scott und E. S. West. E. S. West. R. H. Kimball, H. H. Wittenburg und D. E. McFadyen) [mit 3 Abbildungen] . . 145

Bestimmung von Halogen in organischem Material (K. W. Alexejewski und J. S. Pikasin. D. Butescu. J. A. Sanchez. F. K. Rewwa. E. P. Clark. Th. Leipert. G. Illari. K. Heller und G. Patzelt. O. Gasparini. M. Busch. M. B. Stschigol. A. E. Kretow, A. N. Pantschenko und K. K. Ssawitsch. S. Krishna und J. Swarup. W. Kimura. F. Vieböck. M. Oesterlin. F. E. Beamish. N. M. Miloslavski und W. F. Wepritzkaja. F. Govaert. Th. H. Vaughn und J. A. Nieuwland. A. Guerbet. A. D. Pelsch. F. Böck und G. Lock. F. M. Hamer. E. Kahane und T. Tomescu. W. M. Malisoff. E. Gebauer-Fülnegg und E. Petertil. S. Sabetay und J. Bléger. J. J. Thompson und U. O. Oakdale. G. Cadenbach. D. J. Pflaum und H. H. Wenzke. Q. Landis und H. J. Wichmann) 347

Arsen (K. Winterfeld, E. Dörle und C. Rauch, Th. v. Fellenberg. A. Hansen. S. Breiter. E. Kahane. F. Garelli und B. Carli) 436

Chlor und Brom (F. Garelli und B. Saladini) 438

Quecksilber (C. V. Bordeianu) 438

Stickstoff (C. F. H. Allen und D. M. Young. H. ter Meulen und H. J. Ravenswaay) 438

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Mikrobestimmung charakteristischer Gruppen (F. H. Stodola) [mit 1 Abbildung] 70

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

W. Dehio. R. Fresenius. O. Ripl. R. Strohecker.

Kreatininbestimmung (Baier und Walter. E. Komm und Leinbrock. J. Schormüller und H. Mohr. E. Remy) [mit 1 Abbildung] 71

Seite

Untersuchung verschiedener Lebensmittel (V. Moucka. W. Plahl. B. Paschke. H. Fincke und P. Niemeyer. M. Fischler und H. Kretzdorn. B. Rank) 72

Untersuchung von Lebensmitteln auf Blei, Kupfer, Zink, Zinn, Arsen (J. N. Ssergejewa. I. D. Ssimonowitsch. G. Horner. I. L. Usdina. M. P. Bolotow. R. Strohecker, H. Riffart und J. Haberstock. R. Strohecker und H. Riffart. R. I. Lirzman und L. M. Kuhlberg. N. D. Podobed und F. A. Tschigirinskaja. D. E. Torski. L. F. Romysch und B. S. Gurewitsch. W. S. Fedorowa und A. N. Ssolowjewa. K. B. Chait) [mit 3 Abbildungen] 153

Untersuchung von Fetten (K. Täufel, H. Thaler und H. Hohner. H. Schmalfuß. W. Mohr und J. Wellm. L. B. Parsons und C. O. Holmberg. L. Lompe) 185

Untersuchung von Fleisch und Wurst und von Bouillonersatzmitteln (D. B. Iochelsson. J. S. Lutzenko. G. Destrée. L. I. Gurewitsch-Makarowa. E. G. Watzuro. N. I. Kowalew. K. Kácl und F. Fink) 187

Untersuchung von Wasser (C. Christen und G. Berraz. C. Pettingill und E. J. Barlow. W. R. G. Atkins. H. Liander und L. Simonsson. W. H. Kitto. M. Suter. S. Dratschew und T. Karelskaja. W. T. Tschuiko. W. Salač und J. Mühlbauer. J. M. Wishart. M. Kminek und C. M. Simák. L. A. Fedorow und R. A. Schrabstein. C. Lumb) [mit 1 Abbildung] 189

Untersuchung von Gemüsen, Obst, Orangeat, Fruchtsaft und Kartoffeln (W. Schuphan. E. Rauterberg. L. P. Ssuikowa. F. Hillig. A. N. Old. G. G. Schneider und H. Bock. C. Griebel, A. Schloemer und H. Zeglin. C. Griebel. L. G. Saywell. E. R. Bewell) 193

Tabak und Tabakrauch (L. Barta und Z. Marschek. A. Wenusch. A. Wenusch und R. Schöller. J. A. Bradford, E. S. Harlow, W. R. Harlan und H. R. Hanmer. J. A. Bradford, W. R. Harlan und H. R. Hanmer. E. Rohrbach) [mit 2 Abbildungen] 198

Literatur (H. Glatzel. P. Pelshenke) 255

Untersuchung von Mehl, Getreide, Brot, Stärke und Konditoreiwaren (R. M. Sandstedt. W. J. Eva, W. F. Geddes und B. Frisell. M. J. Blish und R. M. Sandstedt. M. M. Rainess und A. I. Krupkin. L. Reimers. L. Karácsonyi. E. Unna. R. M. Sandstedt, M. J. Blish, D. K. Mecham und C. E. Bode. C. O. Swanson. E. Munz und C. H. Bailey. L. H. Bailey. Fr. Láska und B. Rund. P. A. Wawilin. B. I. Rudoschewskaja und G. A. Weiss. A. L. Schinkarenko. W. A. Ignatowitsch. P. Glassmann und J. Kantorer. W. Whale. B. Rund) 256

Untersuchung von Luft (British Thomson-Houston Co. Ltd. K. Grosskopf. J. Demesse. M. I. Kulenok und G. G. Nadsson. K. A. Smirnow. W. G. Gurewitsch und W. P. Wendt. I. S. Schereschewskaja. B. A. Raschkowan) 262

Untersuchung von Wasser (O. Schmatolla. G. Gad. R. J. Robinson und H. J. Spoor. N. D. Costeanu. W. Steffens. H. Liander. W. Krassnowa) 264

Blausäure in Lebensmitteln (A. G. Bossin und S. Ch. Ginzburg) 265

Untersuchung von Milch (T. P. Hilditch. R. C. Wright und E. B. Anderson. Johanna Scholz. W. L. Williams. T. Matuszewski. A. R. T. Tankard und C. J. H. Stock. P. L. Temple. W. Lojander) 265

Seite

Untersuchung von Fleischprodukten, Fischprodukten, Austern (K. Kácl und F. Fink. J. Peltzer. N. W. Malin. P. Biegler. W. P. Golmow. N. A. Firssow. S. A. Beatty und N. E. Gibbons. K. Kimura und S. Kumakura. A. J. J. van de Velde. J. P. Tully) 267

Zuckeruntersuchungen (R. Valdez und F. Camps-Campins. Fr. Majer. H. Buse. v. Morgenstern. D. Lever und M. M. Mazumder. K. Šandera. M. Šanderová, K. Šandera und V. Stehlík. I. Sorgato. M. Kmínek. A. Ssokowych. H. Jüttner. S. J. Korolkoff. J. C. Keane und B. A. Brice. H. S. Miller. G. Raffetto. J. Bitskei. J. J. Strishewski und M. R. Kotljarenko. P. Balavoine. F. Baerts. F. Baerts und G. Binard. D. T. Englis und E. G. Lynn. A. Malkow. R. B. Whitmoyer. Ligor Bey, Rezat Bey und G. Valensi. V. J. Harding und C. E. Downs. E. J. King, G. A. D. Haslewood und G. A. Grant. O. Spengler, F. Tödt und M. Scheuer. E. A. Lum. A. King. P. Fleury und J. Courtois. J. Alexander. Internationale Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchung) 272

Fettuntersuchung (M. I. Gorjajew. A. A. Rosanow und W. P. Lebedew. H. C. Troy und P. F. Sharp. J. Csiszár. Y. Tomiyasu. V. Venkatachalann. H. Cleve. J. Axenow und S. Slobodkina. B. Platon. Emily Grewe. K. Sporzyńska. R. Neu. E. R. Bolton und K. A. Williams) 355

Bestimmung von Fluor in Lebensmitteln (H. C. Lockwood. Th. v. Fellenberg) 359

Untersuchung von Fetten und Tran (H. P. Kaufmann und S. Funke. C. Zäch. E. D. G. Frahm und D. R. Koolhaas. S. Sabetay und Y. R. Naves. H. P. Kaufmann. D. A. Ellis und R. A. Jonas. H. P. Kaufmann, J. Baltes und H. Büter. H. P. Kaufmann, J. Baltes und F. Joseph. H. P. Kaufmann und L. Hartweg. Ilse Antener. R. Dehove und L. Dessirier. J. Hübscher. W. P. Walters, M. M. Muers und E. B. Anderson. O. Frehden. A. Torricelli. Vizern und Guillot. H. Werner und H. Schmalfuß. R. Wait) [mit 2 Abbildungen] 438

Untersuchung von Kakao und Kakaoprodukten (D. W. Duthie. F. Härtel und J. Sölling. H. Huss. A. C. Francis. J. A. McDonald. G. R. Janssen) 447

Obst, Gemüse und Konserven (B. G. Eggers. J. Hanuš und J. Vořišek. V. Gazzi. Th. Lityński. E. F. Posorski. A. M. Smith und W. J. Paterson. A. Romeo. E. Salarino) . . 451

Untersuchung des Ingwers (G. D. Elsdon und Catherine Mayne) 453

Nachweis von Saccharose in Pflanzenmaterial (K. Täufel, H. Thaler und G. Kopp. G. Zemplén) 453

Über den Säuregehalt von Whisky (S. T. Schicktanz und A. D. Etienne) 454

Nachweis von Sorbit in Wein (J. Jeanprêtre) 455

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner. K. Fresenius. R. Fresenius. P. Haas. L. Hänel. Lina Keil. F. Neumüller.

Kunststoffe (R. Vieweg. P. A. Thiessen. G. Pfestorf) . . 74

Feuerfeste Stoffe (J. L. Finck. P. I. Dolinski. W. F. Wepritzkaja) 75

Seite

Hydraulischer Kurzkolonnen-Schlämmapparat (S. R. B. Cooke) 76

Säuregehalt gerbsäurehaltiger Tinten (K. Ipolyi) 76

Mikrochemie. Technische Anwendungen (H. W. Hermance. F. Pavelka. A. Kutzelnigg. A. A. Benedetti-Pichler. J. A. M. van Liempt und W. van Wijk) [mit 1 Abbildung] 76

Bestimmung des Verkokungsrückstandes und der flüchtigen Bestandteile fester Brennstoffe (W. Radmacher) 159

Textilindustrie (H. Rath und R. Burkhardt. A. Kutzelnigg. E. Beutel. E. Beutel und E. Grünsteidl. H. J. Henning. F. Kalmanowitsch. M. Kehren. J. L. Spencer-Smith und J. A. Matthew. E. Adam und P. Krais. P. Larose und A. S. Tweedie. J. Barritt. S. N. Danilow und S. M. Risow). 204

Farben, Lacke, Überzüge (W. G. Schaposchnikow und B. D. Tschebotarow. Hans Wolff und G. Zeidler. M. Rangaswami und H. K. Sen. E. J. Parry und G. W. Ferguson. W. C. Norris. E. Roßmann. H. Wagner. E. F. Hickson. A. V. Blom. E. A. Schuh und H. C. Theuerer. S. Papkow. W. A. Koehler und R. O. Burford. I. G. Farbenindustrie A.-G. M. P. Biget. M. Ballay. S. G. Clarke) 209

Senfgas (O. H. Dräger. H. L. Ligtenberg) 215

Korrosion (W. Palmaer. E. Heyn und O. Bauer. H. E. Searle und F. L. La Que. W. R. van Wijk. H. J. Lodeesen. Nathalie Goldowski. H. Fournier. H. Thyssen und J. Bourdouxhe. E. Naumann. U. R. Evans. W. Blum). 216

Isolierung und Untersuchung der Lignosulfosäuren der Sulfitzellstoffablaugen (O. J. Borodina. M. Hönig und J. Spitzer) . 221

Analyse von Sulfitablaugen (A. M. Partansky und H. K. Benson) 222

Düngemittel (H. Lehrecke) 224

Literatur (Chemikerausschuß des Vereins deutscher Eisenhüttenleute. R. Weihrich. Emil J. Fischer. F. Martius) 282

Textilien (M. Baudoin. G. Cola. J. J. Dingemans. J. Grant. I. W. Grote. M. Kehren. H. Reumuth. B. A. Ryberg. Logufa. R. Hünlich. O. Viertel. W. Weltzien und J. Buchkremer. G. Pfeiffer) 285

Textilfärberei (W. Weltzien. F. Maillard. S. M. Edelstein. S. M. Neale. H. Ris. Th. Kennedy. H. Drageant) . . . 295

Öle, Fette, Teer, Asphalt, Lack (J. Lang. E. Neyman-Pilat. J. C. Vlugter, H. I. Waterman und H. A. van Westen. A. Otten. H. M. Ulrich. H. Siebeneck. R. Koetschau. W. R. van Wijk. K. Noack. P. Woog, Sigwalt und Moillac. E. Norlin. D. J. Kolomatzki und L. I. Stepanzow. E. König. A. Steinbach. E. Neyman-Pilatowa. J. Sameshima und M. M. Miyake. H. Akamatu und J. Sameshima. F. H. Lehberg und W. F. Geddes. E. Rossmann. G. W. van Dedem. M. Damany. Walter Meyer. Y. Tanaka, R. Kobayasi, T. Tsukuda und T. Ôno. J. Groff. A. Schwieger. H. E. Longenecker. E. K. Silberkweit und L. A. Wassiljew. E. Holzman und S. Suknarowski. W. A. McMillan. A. Vila und P. Blancheteau. A. Vila. C. H. Fisher und A. Eisner. H. P. Kaufmann, J. Baltes und L. Hartweg. H. P. Kaufmann und J. Baltes. H. P. Kaufmann, J. Baltes und H. Büter. H. E. Schweyer und H. C. Howell. P. E. Bruins. E. H. Bayor und L. Kampf) 360

Bestimmung von Chlor in Gras, Leinmehl und Weizen (B. Sjollema und J. W. Dienske. D. D. van Slyke) 372

Seite

Brennstoffe (J. Hiles und R. A. Mott. H. D. Greenwood und J. W. Cobb. W. C. Anderson. A. P. Schachno und M. D. Shukowskaja. Y. Kosaka und H. Toda. M. I. Posin. J. A. van Dijk und J. C. Jacobs. W. P. Zybassow, S. A. Dymschitz und K. M. Dworkina. G. Lambris und H. Boll. L. Donn. A. R. Rescorla, F. L. Carnahan und M. R. Fenske. S. S. Kurtz jun. und C. E. Headington. O. Diels und K. Alder. G. Pastonesi. W. I. Karshew) 456

Kautschuk, Gummi (P. Dekker. R. T. Sheen, H. L. Kahler und D. C. Cline. E. W. Oldham und J. G. Harrison. J. Wilga. G. J. Albertoni. A. Blondel. D. E. Fowler. L. G. Akobjanoff. O. Tschaltykjan) 461

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. R. Fresenius. E. Schubert.

Literatur (Spezialitäten-Kommission des Internationalen Apothekerbundes) 300

Untersuchung pharmazeutischer Präparate (T. Cocking und G. Middleton. R. Gardner. W. A. N. Markwell. W. Peyer. R. Kleinert und E. Zimmermann. B. Angla. P. Danckwortt und J. Hotzel. K. Száhlender und G. Sulyok. L. Rosenthaler. S. K. Crews. M. M. Janot und M. Mouton. O. Fernández und L. Socias. C. Gunn und P. F. R. Venables. G. Waissman und M. Jampolskaja. Liesche) 300

Bestimmung des Morphins (K. H. Bauer und H. Hildebrandt. W. Biel. C. Mannich. J. A. Sanchez. M. Pesez. H. Baggesgaard-Rasmussen, K. A. Jackerott und J. C. Jespersen. K. Winterfeld, E. Dörle und C. Rauch) 373

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

Lina Keil.

Selektive Oxydation der Bromide in Blut und Urin (L. D. Behr, J. W. Palmer, G. Blumenthal und H. T. Clarke) 377

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. R. Fresenius.

Literatur (E. Abderhalden. H. Lieb. G. Weyrich) 378

Gerichtlich-chemische und toxikologische Untersuchungen (K. Holsten. E. Fritz. A. Brüning und M. Schnetka. A. Brüning. J. Dadlez. K. J. Hommes. H. Scheller. W. Specht. K. Gleu und K. Pfannstiel. W. Heess. J. Ehrlich. Société Anonyme d'Applications Chimiques et Physiques. Bell Telephone Laboratories. W. N. Dykman und W. Heinecke. H. A. Thomas. Ph. Schneider. H. Klauer und W. Specht. W. Paul) 378

Titrationen mit polarometrischer Endpunktsanzeige.

Von

Dr. A. Neuberger.

Aus dem Institut für Boden- und Pflanzenbaulehre der Universität Bonn.

[Eingegangen am 28. November 1938.]

Mit der von J. Heyrovsky[1]) in die chemische Praxis eingeführten Polarographie ist dem Analytiker eine Methode gegeben worden, die es ihm gestattet, in einer Lösung, die eine Anzahl verschiedener Kationen enthält, auf verhältnismäßig einfache Art diese Kationen nebeneinander zu bestimmen, ohne viele umständliche chemische Umsetzungen vornehmen zu müssen. Es wird hierbei von der Lösung unter bestimmten Bedingungen eine sogenannte Stromspannungskurve photographisch aufgenommen, aus der man dann sowohl qualitativ als auch quantitativ die einzelnen Bestandteile der Lösung ermitteln kann. Auf die genaue Beschreibung dieses Verfahrens und der dazu notwendigen Apparatur, des Polarographen, brauche ich hier nicht näher einzugehen, da diese gerade im neueren Schrifttum[1]) [2]) ausführlich behandelt worden ist.

Wenn die Erwartungen, die man auf die allgemeine Anwendbarkeit dieses „Analysenautomaten" gesetzt hatte, bisher nicht in Erfüllung gegangen sind, so lag das zum Teil in apparativen Schwierigkeiten. Trotz vieler Verbesserungen (staubdichte Kapselung, Wegfall der Raumverdunkelung und Vereinfachung der Bedienung) ist die Apparatur immer noch sehr empfindlich und störungsanfällig, so daß sie in analytischen Betriebslaboratorien noch keine nennenswerte Verbreitung gefunden hat. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die Apparatur auf Kosten der universellen Anwendbarkeit für besondere Aufgaben zu vereinfachen[3]).

Eine weitere Vereinfachung brachte K. Abresch[4]) bei der Konstruktion seines „Kalimeters", das er zur Bestimmung der Alkalien[5])

[1]) Siehe W. Böttger, Physikalische Methoden der analytischen Chemie, II. Teil, S. 260 (1936). — [2]) H. Hohn, Chemische Analysen mit dem Polarographen (1937); vgl. diese Ztschrft. **109**, 181 (1937). — H. J. Antweiler, diese Ztschrft. **102**, 385 (1935). — P. Wulff, Anwendung physikalischer Analysenverfahren in der Chemie, S. 193 (1936). — [3]) Industriepolarograph von Dr. H. Geißler Nachf., Bonn; Polarograph „Kleines Modell" von E. Leybolds Nachf., Köln. — [4]) Chem. Fabrik **8**, 380 (1935); vgl. diese Ztschrft. **107**, 425 (1936). — [5]) K. Abresch, Angew. Chem. **48**, 683 (1935); vgl. diese Ztschrft. **107**, 426 (1936).

benutzte, indem er die immerhin umständliche photographische Aufzeichnung durch eine unmittelbare Ablesung der Stromstärke ersetzte. Wenn auch diese Methode zur Bestimmung der Alkalimetalle sich gegenüber der bald danach entwickelten und zweifellos noch schneller zum Ziel führenden flammenphotometrischen Methode von S. Goy[1]) und von W. Schuhknecht[2]) nicht durchsetzen konnte, so ist das Gerät als solches wegen seiner anderweitigen Anwendbarkeit wert, nicht in Vergessenheit zu geraten. Das gilt vor allem für das von K. Abresch[3]) entwickelte und bisher noch nicht ausführlich beschriebene Koffergerät, das seit etwa 3 Jahren im Institut für Boden- und Pflanzenbaulehre der Universität Bonn für besondere mikroanalytische Aufgaben wertvolle Dienste geleistet hat.

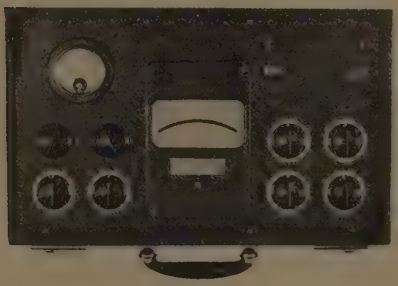


Abb. 1.
Polarometer nach Dr. K. Abresch.

Das überaus handliche Gerät besitzt im Gegensatz zu der als Kalimeter bereits beschriebenen Anordnung statt des Spiegelgalvanometers ein hochempfindliches Zeigergalvanometer und statt des Akkumulators eine Trockenbatterie. Die Schaltung wurde im Prinzip belassen und nur durch einen dem Galvanometer beigeschalteten Kondensator von hoher Kapazität ergänzt, der sowohl die durch das Tropfen der Quecksilberkathode bedingten oszillatorischen Stromschwankungen als auch die bei dem Rühren gelegentlich auftretenden kurzzeitigen Stromstöße glättet und dadurch das Ablesen des Zeigerausschlages erleichtert. Die Abb. 1 zeigt das Gerät in der Aufsicht. Da das Gerät in der Arbeitsweise im Prinzip dem Polarographen entspricht, mit dem hauptsächlichen Unterschied, daß statt der photographischen Aufzeichnung der Stromstärken eine visuelle Ablesung derselben erfolgt, schlage ich vor, es in sinngemäßer Anlehnung an die Bezeichnung Polarograph als „Polarometer" zu bezeichnen. Abb. 2 (S. 3) zeigt das Schaltschema des Polarometers.

Daß mit der Bestimmung der Alkalien die Anwendbarkeit dieses Gerätes nicht erschöpft zu sein braucht, sondern daß es auch in anderer Weise in der analytischen Chemie nutzbringende Dienste leisten kann, soll diese Arbeit zeigen.

---

[1]) Angew. Chem. **50**, 301 (1937). — [2]) Angew. Chem. **50**, 299 (1937); vgl. diese Ztschrft. **112**, 353 (1938). — [3]) Chem. Fabrik **8**, 380 (1935); vgl. diese Ztschrft. **107**, 425 (1936).

Grundlage des Verfahrens.

Wenn man an eine mit einer leitenden Flüssigkeit gefüllte elektrolytische Zelle eine stetig steigende Spannung anlegt, tritt an der Quecksilber-Tropfkathode, sobald das Abscheidungspotential eines in der Lösung vorhandenen Kations erreicht ist, eine Amalgambildung ein, die sich durch ein starkes Ansteigen der Stromstärke bemerkbar macht. Dieser Sprung der Stromstärke, der schon geringe Mengen irgendeines Kations anzeigt, wird bei dem Polarometer durch ein hochempfindliches Zeigergalvanometer vermittelt. Wenn demnach die Spannung der Zelle auf ein Potential, das um ein weniges über dem Abscheidungspotential eines Kations liegt, das in dem Elektrolyten der Zelle zunächst nicht vorhanden ist, eingestellt und sodann eine geringe Menge dieses Kations hinzugefügt wird, so müßte ein Stromanstieg festzustellen sein. Ist weiter in

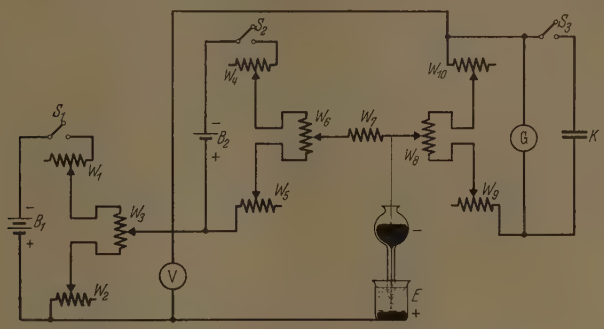


Abb. 2.
Schaltschema des Polarometers.

B_1: Trockenbatterie 3 Volt
B_2: „ „ 1,5 „
S_1—S_3: Schalter
W_1, W_3: Widerstände je 500 Ohm
W_2: „ „ 100 „
W_4, W_5, W_9, W_{10}: „ „ 1000 „
W_6, W_8: „ „ 50 „
W_7: „ „ 100000 „
V: Voltmeter, Meßbereich 0—3 Volt, Genauigkeit 0,05 Volt
K: Elektrolyt-Kondensator 3000 MF
G: Galvanometer, Empfindlichkeit 10^{-7} bis 10^{-8} Amp./*mm*
Innerer Widerstand 100—200 Ohm, Periode mind. 3 Sek.
E: Elektrolysiergefäß.

der Lösung ein Anion zugegen, das mit dem hinzugesetzten Kation eine unlösliche Verbindung eingeht, so wird der Stromanstieg erst dann einsetzen, wenn die gesamte Anionenmenge ausgefällt und ein geringer Überschuß des Kations vorhanden ist. Hiermit wäre ein Weg gefunden, der es gestattet, titrimetrische Fällungsanalysen auszuführen, für die es eine der sonst üblichen Endpunktsanzeigen nicht gibt. Theoretisch müßte die graphische Darstellung der Änderung der Stromstärke einer Kurve folgen, wie sie in Abb. 3 (S. 4) dargestellt ist.

Auch der umgekehrte Fall ist denkbar. Befindet sich die zu bestimmende Menge eines Kations im Elektrolysat und hat man eine das Abscheidungspotential dieses Kations eben überschreitende Spannung angelegt, so wird der hierbei auftretende Arbeitsstrom in dem Augenblick wieder auf seinen ursprünglichen Betrag reduziert, in dem bei schrittweiser Zugabe eines Fällungsmittels gerade der letzte Anteil des gelösten Kations niedergeschlagen worden ist.

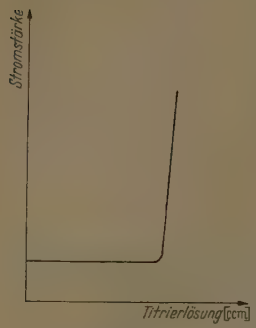
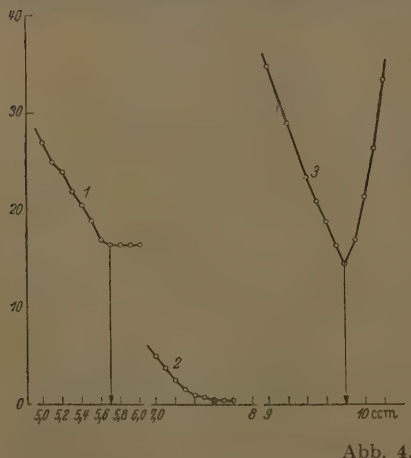


Abb. 3.
Theoretisch gedachte Titrationskurve.

Diese Überlegung wurde durch Versuche bestätigt, die schon im Jahre 1935 von K. Abresch im Institut für Boden- und Pflanzenbaulehre der Universität Bonn ausgeführt, aber bisher nicht veröffentlicht worden sind. Es zeigte sich bei diesen Versuchen, daß das Polarometer sich sehr gut für die Endpunktsanzeige von Titrationen eignet. So konnte z. B. Barium mit Kaliumsulfat, Blei mit Schwefelsäure oder Kaliumchromat, Schwefelsäure mit Bleiperchlorat, Nickel mit Dimethylglyoxim, Kupfer mit Salicylaldoxim und Cadmium mit Oxin titriert werden.



Kurve 1: 5 *ccm* 0,1n-$NiCl_2$-Lösung + 5 *ccm* 2,5 n-Seignettesalzlösung + 2,5 *ccm* NH_4OH (10%ig) + 20 *ccm* Wasser, titriert mit alkoholischer Dimethylgloximlösung (etwa 1%ig).

Kurve 2: 5 *ccm* 0,1 n-$CuCl_2$-Lösung + 5 *ccm* n-KCl-Lösung + 1 *ccm* CH_3COOH (10%ig) + 30 *ccm* Wasser, titriert mit Salicylaldoximlösung (etwa 1%ig).

Kurve 3: 10 *ccm* 0,1 n-$Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lösung + 30 *ccm* Wasser, titriert mit K_2CrO_4-Lösung (etwa 0,1 n).

Abb. 4.

Ein Teil dieser Versuche wurde neuerdings wiederholt; dabei wurden die damaligen Ergebnisse bestätigt. Wie die in Abb. 4 wiedergegebenen und austitrierten Kurven — es sind nur deren kritische Teile aufgezeichnet worden — zeigen, weist die Nickelkurve (1) einen sehr deutlichen Um-

schlagspunkt auf, während er bei der Kupferkurve (2) nicht so deutlich ausgeprägt, aber immer noch gut zu erkennen ist. Bei der Titration von Bleiacetat mit Kaliumchromat fällt die Kurve (3), wie zu erwarten war, bis zu einem Minimum der Stromstärke ab, das dem Äquivalenzpunkt entspricht. Da aber das Chromat-Ion ein Reduktionspotential besitzt, das anscheinend ganz in der Nähe des Abscheidungspotentials des Bleis liegt, steigt die Stromstärke wieder stark an, sobald alles Blei ausgefällt ist.

Auch bei Gegenwart eines Kations, das ein positiveres Abscheidungspotential besitzt als Blei, z. B. Kupfer, läßt sich die Titration des Bleis mit Kaliumchromat durchführen. Die Kupferwelle wird mittels eines dem Arbeitsstrom entgegengesetzt gerichteten Hilfsstromes kompensiert und dann das Blei titriert.

Daß man mit Hilfe des Polarometers und der weiter unten beschriebenen Anordnung der Apparatur auch Stromspannungskurven aufnehmen kann, zeigt die Abb. 5. Man braucht nur die Stromstärken für jede einzelne Spannungsänderung von 0,05 Volt in ein geeignetes Koordinatensystem einzutragen und die so erhaltenen Punkte miteinander zu verbinden.

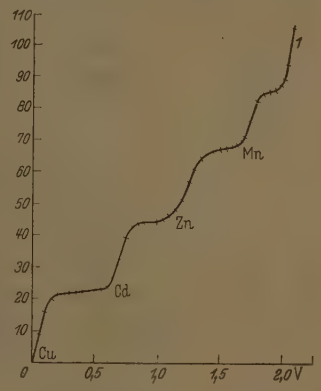


Abb. 5.
Stromspannungskurve einer Mischung von je 0,25 *ccm* 0,1 n-$CuCl_2$-, $Cd(C_2H_3O_2)_2$-, $ZnSO_4$- und $MnCl_2$-Lösung + 20 *ccm* Grundlösung A [nach H. Hohn (a. a. O. Seite 41)].

An Stelle der Fällungsreaktion kann ebenfalls die Neigung vieler Metalle zur Komplexbildung ausgenutzt werden, wodurch bekanntlich deren Abscheidungspotential oft beträchtlich verschoben wird. Dabei ergeben sich Kurvenbilder, die im wesentlichen den in Abb. 4 wiedergegebenen Kurven 1 und 2 entsprechen.

Von V. Majer[1]) wurden bereits einige einfache polarometrische SO_4''-Titrationen beschrieben. Majer benutzte hierzu die Anordnung des normalen Polarographen mit dem dazu üblichen Anodengefäß und konnte auf diese Weise Barium mit Kaliumsulfat, Blei mit Schwefelsäure und umgekehrt Schwefelsäure mit Bleinitrat bestimmen. Auch brachte er den Ersatz des Spiegelgalvanometers durch ein Zeigerinstrument in Vorschlag, der bereits in dem oben beschriebenen Koffergerät von K. Abresch verwirklicht worden war.

Da nun die ausführliche Beschreibung dieser vielen Möglichkeiten, vor allem die Angabe genauer Analysenvorschriften, im Rahmen dieser Arbeit

[1]) Ztschrft. f. Elektrochem. **42**, 120 (1936).

viel zu weit führen würde, sollen im folgenden die Anordnung der Apparatur und die Ausführung der Titration an einem allgemein interessierenden Beispiel, nämlich der Bestimmung der Phosphorsäure, erläutert werden.

Nach den Mitteilungen von J. Harms und G. Jander[1]), die eine Leitfähigkeitsbestimmung der Phosphorsäure ausgearbeitet haben, eignet sich das Wismutylperchlorat unter bestimmten Bedingungen ganz vorzüglich zur quantitativen Fällung der Phosphorsäure als Wismutphosphat ($BiPO_4$) in Gegenwart der meisten Kationen. Die Schwerlöslichkeit des Wismutphosphats ist sehr lange bekannt, und schon ehe man die Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat fällte, wurde auf Grund dieser Eigenschaft eine gravimetrische Bestimmung dieser Säure beschrieben[2]) und später auch häufig angewendet.

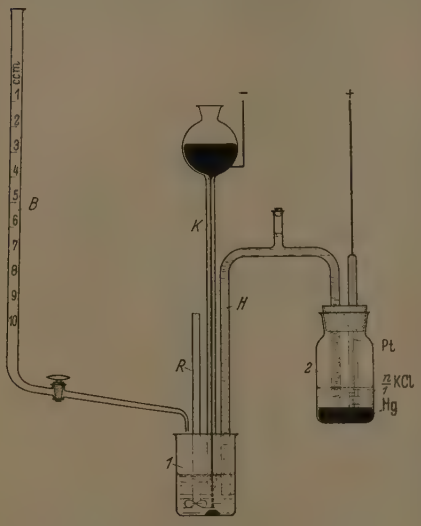


Abb. 6.
Schematische Darstellung der Titrationseinrichtung.

Inzwischen hat W. Rathje[3]) eine neue titrimetrische Phosphorsäurebestimmung ausgearbeitet. Wie Harms und Jander verwendet Rathje eine Wismutylperchloratlösung von bekanntem Gehalt und titriert die Phosphatlösung bei Gegenwart von Kaliumjodid, das den Endpunkt der Fällung durch die Bildung von rotgefärbtem Wismutoxyjodid (BiOJ) anzeigt.

Da das Wismut polarographisch gut erfaßbar ist, habe ich das Wismutylperchlorat ebenfalls als Fällungsmittel für die Phosphorsäure verwendet und den Endpunkt der Titration mit Hilfe des Polarometers ermittelt.

Beschreibung der Titrationseinrichtung.

In der Abb. 6 ist eine schematische Darstellung der Anordnung der Apparatur wiedergegeben. In dem Gefäß 1 (Jenaer Becherglas, 100 *ccm*,

[1]) Angew. Chem. **49**, 106 (1936); vgl. diese Ztschrft. **111**, 30 (1937/38). — [2]) G. Chancel, Compt. rend. **50**, 416 (1860); **51**, 882 (1860); vgl. auch diese Ztschrft. **59**, 20 (1920). — [3]) Angew. Chem. **51**, 256 (1938).

breite Form) befindet sich die zu untersuchende Lösung, die durch den kleinen Glasrührer R so durchgerührt wird, daß eben noch keine ungünstige Wirkung auf die gleichmäßige Ausbildung des Diffusionsstromes und die Tropfgeschwindigkeit des Quecksilbers ausgeübt wird. Bei zu schnellem Rühren kann man beobachten, daß das Quecksilber, bevor es sich als vollkommen ausgebildeter Tropfen von selbst durch das eigene Gewicht von der Capillare K löst, von der bewegten Flüssigkeit weggerissen wird, wobei starke Stromstärkeschwankungen entstehen, die eine einwandfreie Messung unmöglich machen. Den genauesten Wert erhält man allerdings, wenn man bei abgestelltem Motor die Veränderungen der Stromstärke feststellt. Um einen großen Quecksilberverbrauch zu vermeiden, ist das Becherglas 1 leitend mit dem Gefäß 2 verbunden, in dem sich n-Kaliumchlorid-Lösung und Quecksilber befinden, welch letzteres die Anode bildet. Die leitende Verbindung zwischen der Anode und dem Analysat wird durch einen mit n-Kaliumchloridlösung gefüllten Stromschlüssel H hergestellt. Auf diese Weise kann man das Anoden-Quecksilber für viele Bestimmungen verwenden. Die Bürette B von 10 *ccm* Gesamtinhalt, die mindestens in $^1/_{20}$ *ccm* eingeteilt sein soll, ist schwenkbar angeordnet. Das Becherglas 1 steht auf einem nach oben und unten verschiebbaren Eisenring mit Asbestplatte, so daß auch Fällungen bei höherer Temperatur vorgenommen werden können. Das Glas kann so leicht ausgewechselt werden, was bei Serienanalysen von Vorteil ist. Die übrigen Teile sind mit Klammern an einem Stativ befestigt, das einen regulierbaren Rührmotor trägt. Die Anode und die Kathode sind mit den entsprechenden Anschlußstellen des Polarometers verbunden.

Ausführung der Titration.

Ist die zu untersuchende Flüssigkeit in das Elektrolysiergefäß eingefüllt und die elektrische Verbindung hergestellt, so wird zunächst die Tropfkathode in Tätigkeit gesetzt, die 1—2 Tropfen in der Sekunde abgeben soll. Dann wird der Strom eingeschaltet und die Spannung so eingestellt, daß das Voltmeter eine das Reduktionspotential des Wismuts etwas übersteigende Spannung (etwa 0,3 Volt) anzeigt. Das Galvanometer wird mittels der Grobeinstellung des Shunts auf eine mittlere Empfindlichkeit gebracht, so daß die Nadel ungefähr in der Mitte der Skala steht, die in 100 Teile eingeteilt ist. Der auch bei Abwesenheit von reduzierbaren Ionen auftretende sogenannte Grundstrom zeigt sich durch ein Ausschlagen des Galvanometerzeigers an. Ist der Ausschlag so groß, daß der Bereich der Skala für den am Endpunkt der Titration auftretenden Stromstärkesprung nicht ausreichen würde, so kann man mit Hilfe des entgegengesetzt gerichteten Hilfsstromes den Grundstrom kompensieren und hierdurch den Zeiger des Galvanometers in die Anfangs- oder Nullstellung bringen. Auf die gleiche Weise wird derjenige Galvanometer-

Ausschlag kompensiert, der durch den Diffusionsstrom von etwa gleichzeitig vorhandenen Ionen erzeugt wird, die das gleiche oder ein positiveres Abscheidungspotential besitzen als der gesuchte Stoff bzw. das Reagens.

Wird nun der Rührer in Bewegung gesetzt, so geht der Zeiger meistens einige Teilstriche zurück, bleibt aber, wenn nicht zu stark gerührt wird, an einer Stelle ohne größere Schwankungen stehen. Gibt man jetzt aus der Bürette Wismutylperchloratlösung hinzu, so müßte, so lange wie die zugeführten Wismut-Ionen als Phosphat niedergeschlagen werden, kein bzw. nur ein der geringen Löslichkeit des Wismutphosphats entsprechender Stromanstieg auftreten. Tatsächlich macht sich aber bei Zusatz der ersten Tropfen des Reagenses ein starker Stromanstieg bemerkbar, da die Bildung des ersten Niederschlages eine gewisse Zeit erfordert. Ist der erste Niederschlag entstanden, so verschwinden die bei weiterem Reagenszusatz auftretenden Stromstöße innerhalb weniger Sekunden. Erst gegen Ende der Titration bewegt sich die Galvanometernadel langsamer zurück, da die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Absinken der Phosphorsäurekonzentration geringer wird. Man muß dann ungefähr 15—30 Sek. warten, bevor man den nächsten Tropfen zugibt. Der erste Tropfen Überschuß an Wismutlösung läßt die Stromstärke sprunghaft ansteigen und auch bei längerem Rühren verbleibt der Zeiger an dieser Stelle. Die Größe des Ausschlages ist nicht nur von der Empfindlichkeitseinstellung des Galvanometers und der Leitfähigkeit des Analysates, sondern auch von der Konzentration der zugesetzten Wismutlösung abhängig.

Verwendete Lösungen.

Als Urtiterlösungen dienten zwei verschieden starke Lösungen von chemisch reinem Monokaliumphosphat (KH_2PO_4). Der Gehalt an Phosphorsäure wurde sowohl nach der Magnesiumpyrophosphatmethode als auch nach der Methode von N. v. Lorenz[1]) als Ammoniumphosphormolybdat bestimmt. Die ermittelten Werte betrugen 9,92 *mg* bzw. 49,57 *mg* P_2O_5 in 5 *ccm*.

Tabelle I.

Nr.	$BiOClO_4$-Lösung Molarität etwa	1 *ccm* entspricht P_2O_5 *mg*
1	1/22	3,23
2	1/3	23,80
3	1/4	18,70
4	1/8	8,77

Die Wismutylperchloratlösungen, die in der Tabelle I zusammengestellt sind, wurden auf zweierlei Art hergestellt.

Zur Herstellung der m/22-Lösung wurde ein Präparat von Schering-Kahlbaum benutzt. Hierbei stellte es sich als zweckmäßig heraus, die Lösung mit Überchlorsäure anzusäuren, um die Bildung von basischem Wismutcarbonat zu verhindern. Die stärkeren Lösungen Nr. 2—4

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **46**, 193 (1907).

wurden durch Eintragen von Wismutoxyd in soviel heiße, chemisch reine Überchlorsäure (70%ig) dargestellt, daß ein kleiner Überschuß der Säure bestehen blieb. Es läßt sich hierbei auch ebensogut die technische 60%ige Säure verwenden. Nach Verdünnen dieser konzentrierten Lösungen auf das gewünschte Maß wurde der genaue Titer durch die gravimetrische Bestimmung des Wismuts als Oxyd und als Phosphat ermittelt.

Die Vorversuche, die mit der schwachen Monokaliumphosphatlösung und der Wismutlösung Nr. 1 angestellt worden sind und die ich hier nicht weiter anführen will, da die Fehler, die bei ± 2 bis 3% lagen, noch viel zu groß waren, haben ergeben, daß die Wismutkonzentration zu gering war, um einen deutlich sichtbaren Sprung der Stromstärke (er betrug 4—5 Skalenteile) je Tropfen zu erhalten. Weiter hat sich gezeigt, daß mindestens 10 *mg* P_2O_5 in etwa 15—20 *ccm* Gesamtflüssigkeit vorhanden sein müssen, um in genügend kurzer Zeit die Titration durchführen zu können. Je geringer die Phosphorsäurekonzentration ist, um so langsamer fällt das Wismutphosphat aus. Hat man eine Phosphatlösung vorliegen, die einen geringeren Gehalt aufweist, so kann die Fällungsgeschwindigkeit dadurch erhöht werden, daß man eine Kalium- oder Natriumphosphatlösung von bekanntem Gehalt zusetzt. Man hat dann nur die zugesetzte Menge P_2O_5 von der Gesamtmenge abzuziehen, um den wirklichen Gehalt der Substanz zu erhalten. Zusätze von Nichtelektrolyten, wie Alkohol oder Aceton, beschleunigen die Wismutphosphatbildung nicht, ebenso wird die Fällung auch durch Erhitzen oder Zugabe von Wismutphosphat nicht schneller hervorgerufen.

Diese Feststellungen führten zwangsläufig dazu, Titrationen mit stärkeren Lösungen durchzuführen, deren Ergebnisse in der Tabelle II (S. 10) zusammengestellt sind. Wie man sieht, sind die „Sprünge" bei der Reihe A ungefähr zehnmal so groß geworden als sie bei den Vorversuchen waren. Die absoluten Fehler sind kleiner geworden, betragen aber immer noch $\pm 1\%$. Bei vielen Betriebsanalysen ist ein solcher Fehler tragbar, aber in besonderen Fällen doch nicht immer erwünscht, so daß es zweckmäßig erschien, zu versuchen, ob man die Genauigkeit der Methode noch steigern kann. Die „Sprünge" waren hier so groß, daß man ohne weiteres wagen konnte, die Konzentration der Wismutlösung herabzusetzen. So wurden zwei neue Wismutylperchloratlösungen hergestellt, die mit ihrer Konzentration zwischen den beiden zuerst verwendeten lagen und von denen die eine ungefähr $^1/_4$ und die andere $^1/_8$ molar an Wismutylperchlorat ($BiOClO_4$) war. Mit diesen beiden Lösungen wurden sehr gute Ergebnisse erzielt, die unter der Reihe B in der Tabelle II (S. 10) aufgeführt sind. Die vorgelegte Menge Phosphorsäure wurde praktisch quantitativ wiedergefunden. Um sich nun noch davon zu überzeugen, daß die Titrationskurve wirklich entsprechend der theoretisch zu erwartenden Kurve verläuft, hat man die einzelnen Sprünge in ein Koordinatensystem

eingezeichnet, bei dem auf der Abszisse die Kubikzentimeter und auf der Ordinate die Skalenteile aufgetragen sind. Wie die Abb. 7 (S. 11) zeigt, ist dies sehr schön der Fall und man kann noch weiter an der Kurve erkennen, daß die Stromstärke über den Umschlagspunkt hinaus je Tropfen in gleich großen Sprüngen ansteigt. Als Endpunkt der Titration wurde der erste gleichmäßige Stromstärke-Sprung gewählt, da dieser Punkt nicht nur am besten den gravimetrisch ermittelten Phosphorsäure-Werten entspricht, sondern auch leicht erkennbar und reproduzierbar ist. Ebensogut könnte man natürlich den Schnittpunkt der als Gerade verlängerten beiden Kurvenäste als Äquivalenzpunkt annehmen, so wie es z. B. bei der Auswertung einer konduktometrischen Analyse geschieht. Man muß aber dann bei der Titerstellung der Wismutylperchloratlösung genau so verfahren.

Tabelle II.

Reihe A. Vorgelegt: Bei den Versuchen 8—10 5 *ccm* Monokaliumphosphat-Lösung (= 49,57 *mg* P_2O_5) + 10 *ccm* Wasser + 0,5 *ccm* Überchlorsäure (70%ig).
Vorgelegt: Bei den Versuchen 11—13 10 *ccm* Monokaliumphosphat-Lösung (= 99,14 *mg* P_2O_5), sonst gleich.
Titriert mit: Wismutlösung Nr. 2 (1 *ccm* entspricht 23,80 *mg* P_2O_5).

Versuch Nr.	Wismutlösung Nr. 2		Differenz	Absoluter Fehler	Sprung in Skalenteilen
	Verbrauch	entspricht P_2O_5	P_2O_5		
	ccm	*mg*	*mg*	%	
8	2,10	49,89	+ 0,41	+ 0,83	37,5
9	2,08	49,52	— 0,05	— 0,10	40,0
10	2,125	50,30	+ 0,73	+ 1,47	53,0
11	4,20	99,95	— 0,81	— 0,82	50,0
12	4,175	99,40	+ 0,26	+ 0,26	40,0
13	4,125	98,20	— 0,94	— 0,95	48,0

Reihe B. Vorgelegt: 5 *ccm* Monokaliumphosphat-Lösung (= 49,57 *mg* P_2O_5) + 40 *ccm* Wasser + 0,5 *ccm* Überchlorsäure (70%ig).
Titriert: Bei den Versuchen 14—15 mit Wismutlösung Nr. 3 (1 *ccm* entspricht 18,7 *mg* P_2O_5).
Titriert: Bei den Versuchen 16—18 mit Wismutlösung Nr. 4 (1 *ccm* entspricht 8,77 *mg* P_2O_5).

14	2,65	49,55	— 0,02	— 0,04	29
15	2,65	49,55	— 0,02	— 0,04	27
16	5,65	49,55	— 0,02	— 0,04	19
17	5,65	49,55	— 0,02	— 0,04	18
18	5,65	49,55	— 0,02	— 0,04	17

Die Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Super-

phosphat nach dieser Methode ist genügend genau, wie die Zahlen der Tabelle III beweisen.

Tabelle III.

Vorgelegt: Bei den Versuchen 19—20 25 *ccm* Superphosphatlösung (= 42,88 *mg* P_2O_5) + 20 *ccm* Wasser + 1 *ccm* Überchlorsäure (70%ig)
Vorgelegt: Bei den Versuchen 21 - 22 25 *ccm* Superphosphatlösung (= 43,22 *mg* P_2O_5) + 20 *ccm* Wasser + 1 *ccm* Überchlorsäure (70%ig).
Titriert mit: Wismutlösung Nr. 3 (1 *ccm* entspricht 18,70 *mg* P_2O_5).

Versuch Nr.	Wismutlösung Nr. 3 Verbrauch *ccm*	Wismutlösung Nr. 3 entspricht P_2O_5 *mg*	Differenz P_2O_5 *mg*	Absoluter Fehler %	Sprung in Skalenteilen	Gehalt des Superphosphats % P_2O_5 nach v. Lorenz	Gehalt des Superphosphats % P_2O_5 polarometrisch	Gehalt des Superphosphats % P_2O_5 Differenz
19	2,275	42,55	— 0,33	— 0,77	22	17,15	17,02	— 0,13
20	2,275	42,55	— 0,33	— 0,77	29	17,15	17,02	— 0,13
21	2,300	43,00	— 0,22	— 0,51	25	17,29	17,20	— 0,09
22	2,300	43,00	— 0,22	— 0,51	29	17,29	17,20	— 0,09
					Mittel:	17,22	17,11	— 0,11

Zwei Proben von je 5 *g* Superphosphat wurden in je 500 *ccm* destilliertem Wasser 1 Stde. lang geschüttelt und dann filtriert; von jedem Filtrat wurde eine Doppelbestimmung gemacht. 25 *ccm* des Filtrates wurden mit 20 *ccm* Wasser und 1 *ccm* Überchlorsäure (70%ig) versetzt; die Schwefelsäure wurde mit 2 *ccm* Bariumacetat (10%ig) ausgefällt; dann wurde ohne zu filtrieren anschließend mit Wismutperchloratlösung titriert. Da der Gehalt infolge der vorher durchgeführten gravimetrischen Analyse nach N. v. Lorenz bekannt und der Verbrauch an Wismutlösung mit 2,29 *ccm* errechnet war, wurden 2,1 *ccm* in dünnem Strahl unter kräftigem Rühren zugegeben. Dann wurde nach Einstellen des Rührwerks auf die normale Geschwindigkeit tropfenweise zu Ende titriert. So konnte die einzelne Titration in knapp 5 Min. durchgeführt werden.

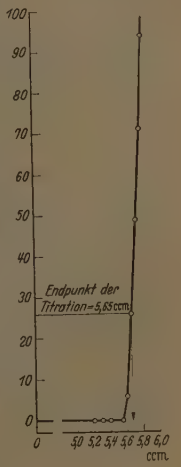


Abb. 7.
Titration von 5 *ccm* KH_2PO_4-Lösung (= 49,55 *mg* P_2O_5) + 0,5 *ccm* $HClO_4$ (70%ig) + 40 *ccm* Wasser mit 0,125 n-$BiOClO_4$-Lösung.

Nach der Standardmethode von N. v. Lorenz wurde im Mittel ein Prozentgehalt an Phosphorsäure von 17,22 und nach der Titrationsmethode ein solcher von 17,11 festgestellt. Der Unterschied beträgt 0,11% und liegt noch weit innerhalb der zulässigen Fehlergrenze von 0,3%.

Wie die vorliegenden Untersuchungen gezeigt haben, kann man die Phosphorsäure in verhältnismäßig reinen Substanzen ohne weiteres

polarometrisch titrieren. In den meisten Fällen trifft man aber die Phosphorsäure immer nur in Gegenwart einer großen Zahl fremder Kationen und Anionen an. Es galt deshalb festzustellen, ob die Titration auch in Gegenwart solcher Fremdstoffe ohne größere Störung durchgeführt werden kann. Die meisten Anionen müssen und können ohne viel Mühe durch Abrauchen mit Überchlorsäure entfernt werden, denn es haben schon Harms und Jander nachgewiesen, daß die Fällung nur in perchlorsaurer Lösung einwandfrei möglich ist. Schwefelsäure muß durch Bariumacetat gefällt werden und kann als Bariumsulfat suspendiert bleiben. Arsensäure muß entfernt werden, da Wismutarsenat beinahe ebenso schwer löslich ist wie Wismutphosphat.

Von den Kationen bietet das Ferri-Ion, das fast immer in phosphorsäurehaltigen Substanzen vorkommt bzw. in deren Auflösungen vorhanden ist, die meisten Schwierigkeiten. Das Abscheidungspotential des dreiwertigen Eisens liegt zwischen + 0,1 und 0,2 Volt, also so nahe an dem des Wismuts, daß schon geringe Mengen genügen, um den verhältnismäßig kleinen Stromanstieg, der bei der Zugabe des letzten Tropfens Titrierflüssigkeit entsteht, zu verwischen. Dieser Übelstand zeigte sich sehr deutlich bei der Untersuchung von Thomasmehl und vor allem bei dem Versuch, den Phosphorgehalt des Roheisens zu bestimmen. Man kann wohl das Ferri-Ion zu Ferro-Ion reduzieren, dessen Abscheidungspotential in saurer Lösung bei etwa —1,3 Volt liegt. Es läßt sich aber bei der Anwendung von Reduktionsmitteln, wie Natriumsulfit oder Zinnchlorür, ein kleiner Überschuß daran kaum vermeiden, so daß metallisches Wismut ausfällt. Reduziert man mit metallischem Eisen oder Zink, so kann man, nachdem das zugesetzte Metall vollkommen gelöst ist, die Reduktionswirkung durch Aufkochen leicht unterbinden. In perchlorsaurer Lösung oxydiert sich aber das Ferro-Ion beim Rühren so schnell wieder, daß am Ende der Titration so viel störendes Ferri-Ion vorhanden ist, daß der Endpunkt der Reaktion, d. h. der „Sprung" der Stromstärke, nicht mehr zu erkennen ist. Somit läßt sich die Phosphorsäure in Gegenwart von Eisen nach dieser Methode vorläufig leider nicht bestimmen. Vielleicht wird im Laufe weiterer Untersuchungen noch ein gangbarer Weg gefunden.

Zusammenfassend kann man sagen, daß man mit Hilfe des von K. Abresch nach dem polarographischen Prinzip entwickelten Polarometers die Phosphorsäure titrimetrisch bestimmen kann. Es wird zugegeben, daß die Behandlung dieser Frage noch lange nicht erschöpft ist. Vor allem müßten noch viel mehr exakte Untersuchungen in Gegenwart verschiedener Fremdelektrolyte durchgeführt werden, wobei man sein besonderes Augenmerk auf die Verhältnisse der Konzentrationen dieser Fremdelektrolyte gegenüber der Phosphorsäure lenken müßte.

Grundsätzlich kann die polarometrische Titration auf die quantitative Ermittlung aller derjenigen Anionen ausgedehnt werden, die mit einem polarographisch gut erfaßbaren Metall-Ion eine schwerlösliche Verbindung eingehen. Wenn die quantitative Bestimmung einer Säure auf diese Weise möglich ist, kann man selbstverständlich auch umgekehrt das Metall-Ion dadurch quantitativ ermitteln, daß man eine bekannte Menge der betreffenden Säure vorlegt und mit der unbekannten Metallsalzlösung titriert. Auf weitere Anwendungsmöglichkeiten des Polarometers ist schon in der Einleitung hingewiesen worden. Vor allem wird es lohnend sein, die große Zahl der organischen Fällungsmittel darauf zu prüfen, ob man sie bei dieser Methode verwenden kann. Schwierigkeiten sind nur dann zu erwarten, wenn die Menge an fremden Ionen, sofern diese das gleiche oder ein positiveres Abscheidungspotential besitzen als der gesuchte Stoff, ein Vielfaches der Konzentration des letzteren beträgt. Die Grenze dürfte etwa bei dem Verhältnis 10:1 liegen.

Es wäre sehr zu begrüßen, wenn auch von anderen Stellen Untersuchungen in dieser Richtung in größerer Anzahl durchgeführt würden, damit man sich ein auf breiter Grundlage aufgebautes Urteil über den Wert dieser Methode bilden könnte.

An dieser Stelle möchte ich nicht versäumen, Herrn Dr. K. Abresch, Duisburg-Hamborn, dafür zu danken, daß er mir gestattet hat, seine im Jahre 1935 begonnenen Versuche weiterzuführen und die damals erlangten, aber noch nicht veröffentlichten Erkenntnisse mit zu verwerten.

Zusammenfassung.

Es werden verschiedene polarometrische Titrationen beschrieben. Das Verfahren wird bei der Bestimmung von Phosphorsäure genauer erläutert. Die bis jetzt vorliegenden Ergebnisse bilden die Grundlage zu einer Methode, die es gestattet, das von K. Abresch entwickelte Polarometer als ein äußerst brauchbares Endpunktsanzeigegerät bei vielen und vor allem bei solchen Fällungs- und Komplexbildungstitrationen zu verwenden, für die es eine der üblichen Endpunktsanzeigen noch nicht gibt. Auf die vielseitigen Anwendungsgebiete wird hingewiesen.

Glühen des Phosphatniederschlages bei der klassischen Bestimmung des Magnesiums und der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat.

Von

Karl Schuhecker.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Hochschule für Bodenkultur in Wien.
(Vorstand: Prof. Dr. M. J. Stritar.)

[Eingegangen am 19. Dezember 1938.]

Das Glühen des Niederschlages bei der Bestimmung des Magnesiums oder der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat ($Mg_2P_2O_7$) krankt daran, daß dieses Salz gern vom Filter herrührende Kohleteilchen (33)[1]) einschließt, die, bei Verwendung gewöhnlicher Bunsen- oder Teclubrenner zum Glühen, unverbrannt bleiben, den Niederschlag dunkel färben und vor allem mitgewogen werden. Das Gewicht dieser mitgewogenen Kohlepartikel kann mehrere Zehntelmilligramme, ja selbst Milligramme betragen. Aber auch, wenn man keine Papierfilter zum Filtrieren benutzt, ist der Niederschlag nach dem Glühen meist grau bis dunkelgrau, weil das zum Auswaschen verwendete Ammoniak häufig organische Basen enthält (19). Gleiches ist der Fall, wenn der Niederschlag in organischen Flüssigkeiten, z. B. Harn, erzeugt wird, weil die am Niederschlag festhaftenden organischen Substanzen sich nur sehr schwer auswaschen lassen[2]).

Zur Vermeidung dieser Übelstände wurden zahlreiche Vorschläge gemacht (19): Im Beginn nur mäßiges Glühen (8, 22) des noch feucht (19, 27) in den Tiegel gebrachten Niederschlages, damit er ein lockeres Gefüge beibehalte (19), Zerdrücken des Niederschlages nach dem ersten Glühen und dessen neuerliches Glühen (19, 27), getrenntes Glühen von Niederschlag und Filter (11, 15), des letzteren in der Platinspirale (11, 29, 30), Behandeln des geglühten Niederschlages mit Schwefelsäure (26), mit Salzsäure (2, 16, 17) oder Salpetersäure (7, 8, 9, 11, 15, 19, 20) und nochmaliges Glühen, Zusatz von Ammoniumsulfat (23, 32) vor der Fällung, von Wasser (2, 4, 16, 17), Ammoniumnitrat (2, 17, 19, 24, 28, 33) oder Wasserstoffsuperoxyd (19) vor dem ersten bzw. zweiten Glühen, Einleiten von Sauerstoff (in den Rose-Tiegel) während des Glühens (19), Ersatz des Papierfilters durch das Asbestfilter, den Gooch- oder Gooch-Neubauer-Tiegel (19, 29, 33) oder den Filtertiegel (25, 30). L. L. de Koninck-Meineke (19) trennt den Niederschlag vom Filter, löst aus letzterem mit Salpetersäure den Niederschlagsrest [R. Ulbricht (31,5) löst den ganzen Niederschlag in Salpetersäure], verdampft die Salpetersäure, glüht die vereinigten Niederschläge und vermeidet so das Veraschen des Papierfilters. Häufig wird Glühen im Platintiegel, zuletzt in der

[1]) Die Literaturzitate (eingeklammerte Zahlen) finden sich am Schluß der Abhandlung S. 19. — [2]) Über die Empfindlichkeit von Magnesiumpyrophosphat gegenüber der Anwesenheit organischer Substanzen siehe S. J. Kiehl und H. B. Hardt (18), ferner das Referat von A. Schleicher; vgl. diese Ztschrft. **64**, 277 (1924).

Gebläseflamme [nach K. K. Järvinen (15) jedoch nicht länger als 5 – 10 Min.] oder im elektrischen Ofen empfohlen, zum Teil, um durch die hohe Temperatur die Kohle zu oxydieren (4, 19, 27, 29, 30; hingegen 1, 2, 3, 22). In dieser Hinsicht interessant sind die Untersuchungen der Firma W. C. Heraeus (12). Wasserstoff, auch der der Gasflamme, diffundiert durch Platingefäße und reduziert Magnesiumpyrophosphat schon unter 900° (12). Kohle reduziert Magnesiumpyrophosphat bei etwa 950° unter Bildung von Phosphorplatin (13). Aber auch die Dissoziation des freiwerdenden Ammoniaks bei raschem Erhitzen von Ammoniummagnesiumphosphat in einem kräftigen Gebläse oder in einem durch elektrische Heizung zur Weißglut gebrachten Rohr vermag durch den sich bildenden Wasserstoff das entstandene Magnesiumpyrophosphat zu reduzieren und, wenn Platintiegel benutzt werden, diese zu zerstören. Unter diesen Umständen ist es einzusehen, daß sich bereits A. Classen (8) gegen die Verwendung von Platintiegeln ausgesprochen hat [aber auch Porzellantiegel werden angegriffen (2)]. Hat ferner schon H. Neubauer (22) vor starkem Erhitzen, bevor alle Kohle verbrannt ist, gewarnt, so erhitzt auch F. P. Treadwell (29) so lange mit kleinem Flämmchen, bis kein Ammoniak mehr entwickelt wird. Über die Höhe der im elektrischen Ofen einzuhaltenden Glühtemperatur herrscht auch in neuerer Zeit keine einheitliche Meinung. So werden empfohlen: 480° (21) [nach V. Njegovan und V. Marjanović (25) jedoch zu niedrig], 585° (34), 850° (25), 900° (30) und 1100° (14). Deutliche Verluste treten schon bei 1200° (14) auf. K. Bube (6) fand im allgemeinen keine Verluste, wenn er nach einstündigem Glühen weiterglühte [vgl. auch S. J. Kiehl und H. B. Hardt (18); diese glühten im Porzellantiegel bei 480° und 925° mit dem fast gleichen Ergebnis].

Die meisten dieser Maßnahmen haben entweder keinen Erfolg oder sie sind sogar mit der Gefahr von Verlusten behaftet [das gilt vor allem von dem Abrauchen mit Salpetersäure (2, 7, 15, 17, 19, 20, 33)] und die besten Vorschläge sind an die Benutzung teurer Geräte unter Ausschaltung des Papierfilters gebunden.

Meine eigenen Untersuchungen bezweckten, eine rein weiße Asche von Magnesiumpyrophosphat einfach durch Veraschen des Papierfilters samt Niederschlag im billigen Porzellantiegel mit Hilfe eines üblichen Brenners (Teclu- oder Mékerbrenners) zu erzielen, so daß auch Serienbestimmungen mit Leichtigkeit vorgenommen werden können.

Es war klar, daß eine vollständige Veraschung der im Magnesiumpyrophosphat eingeschlossenen Kohleteilchen nur dann erzielt werden konnte, wenn sie, aus ihrer Umklammerung befreit, einer Verbrennung zugänglich gemacht wurden, also durch vollständiges Lösen der Asche, Zusatz von Oxydationsmitteln und neuerliches Glühen. Das Oxydationsmittel durfte nicht nur keine Veränderung des durch das erste Glühen entstandenen Magnesiumpyrophosphats hervorrufen, sondern auch keine Veränderung des Ammoniummagnesiumphosphats, weil das erste Glühen nur bei geringer Rotglut vorgenommen wird und noch unverändertes Ammoniummagnesiumphosphat anwesend sein kann, wenn auch die Umwandlung in Pyrophosphat bereits unter 480° vor sich geht (18, 21, 25). Als hierfür geeignetes Oxydans stellte sich das Ammoniumperchlorat

heraus, das eine große Affinität zu Kohlenstoff besitzt. Hinderlich war nur seine bei Gegenwart von Kohle außerordentliche Explosivkraft, die zum Zerstäuben der Niederschläge führte. (Bei Verwendung der freien Perchlorsäure traten, auch wenn es nicht zur Explosion kam, dennoch sehr kleine Verluste, etwa 0,1—0,4 *mg*, auf.) Nach vielen Versuchen mit anorganischen und organischen Zusätzen[1]) gelang es, die Explosivität des Ammoniumperchlorats mit Hilfe von zugefügtem Ammoniumnitrat ausreichend herabzusetzen. Das Verfahren gestaltet sich im einzelnen wie folgt:

Der Ammoniummagnesiumphosphat-Niederschlag wird auf ein Filter von nicht über 9 *cm* Durchmesser filtriert. Ich verwendete Filter der Firma Schleicher & Schüll, und zwar Weißband Nr. 589[2] und Blauband Nr. 589[3].

Den noch etwas feuchten Niederschlag bringt man samt dem Filter in einen vorher gewogenen Porzellantiegel (tiefe Form, oberer Durchmesser 4 *cm*) und erhitzt zunächst vorsichtig mit kleiner Flamme bei schräggestelltem offenen Tiegel dessen Rand, bis alles Wasser ohne zu sieden verdampft ist, und hierauf bei schwacher Rotglut den Tiegel, bis der Niederschlag grau ist und keine rein schwarzen Filterteilchen mehr sichtbar sind. Unter diesen Umständen wirkt Kohle nicht reduzierend auf den Niederschlag. Das war bereits den alten Analytikern bekannt. Nun läßt man erkalten und wägt. 0,01 *g* Genauigkeit reicht hin. Hierauf löst man die Asche vollständig in 7mal so viel Kubikzentimetern der folgenden Oxydationsflüssigkeit, als der Tiegel Gramm zugenommen hat. Die Flüssigkeit besteht aus 1 *ccm* Perchlorsäure (Merck-Präparat „mit Garantieschein". D 1,67; ungefähr 70%ig) und 10 *ccm* Salpetersäure (D 1,4; ungefähr 65%ig); sie wird mit destilliertem Wasser auf 20 *ccm* Gesamtvolumen verdünnt. Um sicher zu sein, daß alle Kohleteilchen herausgelöst sind, ist es zweckmäßig, ja notwendig, den Tiegel einige Male kurz zu erhitzen, bis reichlich weiße Dämpfe aufsteigen, bei geringen Flüssigkeitsmengen im Tiegel unter Zugabe einiger Tropfen Wasser.

Zur abgekühlten Lösung tropft man etwa 25%iges Ammoniak unter emsigem Umschwenken des Tiegels nach jedem Tropfen hinzu, bis das Pyrophosphat wieder ausgefällt ist und sich ein zugefügter Tropfen Universalindikator Merck dunkelgrün bis blau färbt. Man erhält auf diese Weise eine breiige Masse mit kleinen Niederschlagsbröckchen, über der keine Flüssigkeit stehen soll. Sodann trocknet man im Trockenschrank bei 115—120°. War die Masse zu dünnflüssig, z. B. weil von nicht genügend starkem Ammoniak zu viel zugesetzt werden mußte, so nehme man den Tiegel nach einiger Zeit aus dem Trockenschrank heraus und schüttle

[1]) Auch Acetamid (10).

neuerdings gut um. Es kommt ja darauf an, daß die Oxydationsflüssigkeit gleichmäßig in der Masse verteilt ist. Die beendete Trocknung erkennt man daran, daß der Niederschlag rissig und seine in feuchtem Zustande fast schwarze Farbe heller, dunkelgrau bis hellgrau geworden ist.

Sodann stellt man den Tiegel in eine Porzellanschale (∅ etwa 6—8 *cm*) und bedeckt ihn mit einem Uhrglas von 5 *cm* ∅. Hierauf erhitzt man die Porzellanschale vorsichtig mit ganz kleiner Flamme. Das Uhrglas beschlägt sich allmählich mit einem immer dichter werdenden Belag von sublimiertem Ammoniumnitrat. Ganz vorsichtig und allmählich verstärke man die Flamme, bis braune Dämpfe (des sich zersetzenden Ammoniumnitrats und bei stärkerem Erhitzen auch des Ammoniumperchlorats) im Tiegel unter dem Uhrglas sichtbar werden. Mit dem Fortschreiten des Abrauchens sammeln sich an der dem Tiegelboden zugewendeten Seite des Uhrglases größere Tropfen an, die hauptsächlich von Ammoniumnitrat herrühren. Man leite das Abrauchen so, daß diese Tropfen nur ganz wenig sieden und neben dem Uhrglas kaum sichtbare Nebel entweichen. Je vorsichtiger man die Zersetzung ablaufen läßt, desto länger bleibt der Niederschlag mit den oxydierenden Substanzen in Berührung und desto gründlicher ist die Verbrennung der Kohleteilchen. Sobald das Ammoniumnitrat und das Ammoniumperchlorat zersetzt sind, verschwinden auch die braunen Dämpfe im Tiegel und die Tropfen am Uhrglas; nur ein Ammoniumchloridschleier, der vom zersetzten Ammoniumperchlorat stammt, überzieht es noch; auch er verschwindet bis auf meist belanglose Reste bei stärkerem Erhitzen. Sobald dies der Fall ist, läßt man abkühlen. Sollte das Uhrglas stellenweise mit einem stärkeren Schleier bedeckt sein, so spüle man ihn in den Tiegel. Zu diesem Zweck hebt man das Uhrglas mit einer Pinzette ab, hält es ein wenig geneigt und läßt darauf 3 Tropfen ungefähr 0,1 n-Salzsäure fallen; man verteilt sie mit einem Glasstab über die Oberfläche des Uhrglases und läßt sie dann längs des Glasstabes in den Tiegel gleiten. Dieses Vorgehen wiederholt man zweimal mit je 2 Tropfen Wasser. Hierauf erhitzt man den Tiegel vorsichtig, bis das Wasser verdampft ist, und glüht dann stark direkt über dem rauschenden Teclu- oder Méker brenner 1 Stde. lang bei bedecktem Tiegel.

War der Niederschlag nach dem Abrauchen nicht ganz weiß, was vorkommen kann, wenn man allzu rasch abgeraucht hat, so erhitze man zunächst bei offenem Tiegel und nur schwacher Rotglut und erst dann allmählich stärker, wenn die der Tiegelwand anliegenden Teile des Niederschlags vollständig weiß geworden sind. Auf diese Weise gelingt es immer, den ganzen Niederschlag rein weiß zu bekommen, weil er durch die vorangegangene Behandlung so porös ist, daß die Oxydation der geringen noch vorhandenen Kohlenstoffmengen schon durch den Luftsauerstoff möglich ist. Erst wenn der Niederschlag weiß gebrannt ist, glühe man, wie oben erwähnt, 1 Stde. lang stark bei bedecktem Tiegel.

Die zu glühenden Mengen Ammoniummagnesiumphosphat sollen nicht mehr betragen als 0,4 *g* Magnesiumpyrophosphat entspricht.

Es sei zugegeben, daß dieses Verfahren einige Mehrarbeit erfordert; dafür entschädigt aber, vor allem im Hinblick auf Serienanalysen, seine Billigkeit und Anspruchslosigkeit. Und nicht nur an den nicht mitgewogenen Kohleteilchen, schon an den blendend schneeweißen Aschen wird jeder Analytiker gewiß seine helle Freude haben.

Die folgenden Tabellen beweisen, daß dieses Verfahren bei Gegenwart oder bei Abwesenheit von Filterkohle ohne Einfluß auf die Einwage ist.

Das Verfahren ist ohne Einfluß auf kohlefreies Magnesiumpyrophosphat.

$Mg_2P_2O_7$-Einwage vor der Behandlg.	$Mg_2P_2O_7$-Auswage nach der Behandlg.
0,22460 *g*	0,22465 *g*
0,01620 *g*	0,01620 *g*

Das Verfahren ist ohne Einfluß auf mit Filterkohlenpulver versetztes Magnesiumpyrophosphat.

$Mg_2P_2O_7$-Einwage vor der Behandlung *g*	Menge der zugesetzten Filterkohle	Auswage nach einmaliger Behandlung *g*	Auswage nach zweimaliger Behandlung *g*
0,35240	Die Kohle eines	0,35245	
0,55000	Filters,	0,55005	
0,00600	Gewicht etwa 0,035 *g*	0,00600	
0,55350	die Kohle zweier	0,55340	
0,20320	Filter	0,20335	
0,52770		0,52775	0,52775
samt Tiegel- und Deckelgewicht	,,	samt Tiegel- und Deckelgewicht	samt Tiegel- und Deckelgewicht
23,18570	,,	23,18590	
23,18490		23,18500	23,18510

Das Verfahren ist ohne Einfluß auf kohlefreies Magnesiumammoniumphosphat.

Von zwei Proben Magnesiumammoniumphosphat, die dasselbe Gewicht haben, wird die eine ohne Vorbehandlung geglüht, die andere erst nach Vorbehandlung mit der Oxydationsflüssigkeit.

Gefundene Menge $Mg_2P_2O_7$ ohne Vorbehandlung	Gefundene Menge $Mg_2P_2O_7$ nach Vorbehandlung
0,27300 *g*	0,27305 *g*

Das Verfahren ist ohne Einfluß auf Magnesiumammoniumphosphat bei Gegenwart von Filterkohle.

Von zwei Proben des Salzes, die dasselbe Gewicht haben, wird die eine ohne Vorbehandlung geglüht, die andere erst nach Kohlezusatz und Vorbehandlung mit der Oxydationsflüssigkeit.

Gefundene Menge $Mg_2P_2O_7$ ohne Vorbehandlung	Gefundene Menge $Mg_2P_2O_7$ nach Kohlezusatz und Vorbehandlung
0,3044 *g*	0,3044 *g*

Von drei Proben Magnesiumammoniumphosphat, die dasselbe Gewicht haben, wird die eine ohne Vorbehandlung geglüht; die beiden anderen werden in je ein feuchtes Filter gebracht, darin mit etwas Wasser aufgeschwemmt und abfiltriert. Niederschlag und Filter werden noch etwas feucht in den Tiegel gebracht und nach obigem Verfahren weiterbehandelt. An Magnesiumpyrophosphat wurde gefunden:

bei der ohne Vorbehandlung geglühten Probe	bei den vorbehandelten Proben
0,22480 *g**	0,22485 *g*
	0,22490 *g*

* Die direkt geglühte Probe wurde nach dem Glühen dem Verfahren unterworfen; sie hatte das gleiche Gewicht wie vorher: 0,22480 *g*.

Einfluß des Glühens mit der Gebläseflamme:

(Verwendete Menge Magnesiumammoniumphosphat etwa 0,5 *g*)

	Tiegelgewicht samt Inhalt *g*
Eine Stunde lang über dem Teclubrenner geglüht:	15,00530
Eine weitere halbe Stunde über dem Gebläse:	+ 15,00525
Dieselbe Probe wird mit Kohle versetzt, nach obigem Verfahren weiterbehandelt und eine Stunde lang über dem Teclubrenner geglüht:	15,00535
Eine weitere halbe Stunde über dem Gebläse:	+ 15,00530

Das Glühen mit der Gebläseflamme hat daher auf vorbehandelte Niederschläge denselben Einfluß wie auf nicht vorbehandelte.

Die etwas höheren Auswagen der vorbehandelten Proben gegenüber den nicht vorbehandelten (es ist dies meist ein Plus von 0,05—0,1 *mg*) sind auf Spuren von Verunreinigungen der Reagenzien bzw. auf das hinzukommende Gewicht der Filterasche zurückzuführen.

Literaturverzeichnis.

1. O. Abesser, W. Jani und M. Märcker, diese Ztschrft. **12**, 239, 247 (1873).

2. B. Balarew, Ztschrft. f. anorg. Chem. **97**, 149, 150 (1916); vgl. auch diese Ztschrft. **56**, 467 (1917); **57**, 353, 379, 498 (1918); **64**, 275 (1924).

3. B. Balarew, Ztschrft. f. anorg. Chem. **103**, 73, 76 (1918).

4. B. Balarew, Ztschrft. f. anorg. Chem. **106**, 268, 279 (1919); vgl. auch diese Ztschrft. **60**, 442 (1921); **64**, 275 (1924).

5. K. Broockmann, diese Ztschrft. **21**, 551 (1882).

6. K. Bube, diese Ztschrft. **49**, 525, 528 (1910).
7. D. Campbell, Phil. Mag. **24**, 380; vgl. diese Ztschrft. **2**, 70 (1863).
8. A. Classen, Handbuch der quantitativen chemischen Analyse, 3. Aufl., II, S. 25 (1885).
9. A. Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie, I, S. 831 (1901).
10. G. Druce, Journ. Soc. Chem. Ind. **54**, 133 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 383 (1936).
11. C. R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. 6. Aufl., I, S. 110, 111, 160, 240 (1875).
12. W. C. Heraeus, Ztschrft. f. angew. Chem. **20**, 1892, 1894 (1907); vgl. diese Ztschrft. **80**, 296 (1930).
13. W. C. Heraeus, Ztschrft. f. angew. Chem. **15**, 917 (1902); vgl. diese Ztschrft. **80**, 296 (1930).
14. J. I. Hoffman und G. E. F. Lundell, Bureau Standards Journ. Res. **5**, 279 (1930); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 3818 (1930).
15. K. K. Järvinen, diese Ztschrft. **44**, 338 (1905).
16. Z. Karaoglanow, Jahrbuch d. Universität Sofia, VII (1910/1911); vgl. diese Ztschrft. **57**, 353 (1918).
17. Z. Karaoglanow und P. Dimitrow, diese Ztschrft. **57**, 353, 361 (1918).
18. S. J. Kiehl und H. B. Hardt, Journ. Americ. Chem. Soc. **55**, 3555 (1933).
19. L. L. de Koninck, Lehrbuch der qualitativen und quantitativen Mineralanalyse, I, S. 349, 350 (1899); II, S. 547 (1904).
20. E. Luck, diese Ztschrft. **13**, 255 (1874); siehe auch C. R. Fresenius (11) a. a. O. S. 160.
21. S. S. Miholič, Journ. Chem. Soc. London 1930, S. 200; vgl. diese Ztschrft. **82**, 159 (1930); **83**, 384 (1931).
22. H. Neubauer, Ztschrft. f. anorg. Chem. **4**, 251, 265 (1893).
23. H. Neubauer, Ztschrft. f. angew. Chem. 1894, S. 678; vgl. auch G. Jörgensen, diese Ztschrft. **45**, 299 (1906).
24. Neubauer-Huppert, Analyse des Harns, 11. Aufl., 1. Hälfte, S. 172 (1910).
25. V. Njegovan und V. Marjanovič, diese Ztschrft. **82**, 154, 159 (1930).
26. H. Pellet, Ann. Chim. anal. appl. **6**, 211 (1901); siehe auch B. Balarew (2) a. a. O. S. 156.
27. B. Schmitz, diese Ztschrft. **45**, 512, 514 (1906).
28. S. R. Scholes, Chemist-Analyst **25**, 86 (1936); vgl. diese Ztschrft. **113**, 451 (1938).
29. F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 5. Aufl., II, Quantitative Analyse, S. 58, 59, 60, 359 (1911).
30. W. D. Treadwell, Tabellen und Vorschriften zur quantitativen Analyse, S. 56 (1938).
31. R. Ulbricht, Landw. Vers.-St. **25**, 433 (1880).
32. G. Vecchi, Arch. di farmacol. sper. e Science aff. **18**, 333 (1914); vgl. diese Ztschrft. **64**, 277 (1924).
33. G. Vortmann, diese Ztschrft. **56**, 465, 466 (1917).
34. C. H. Whitnah und H. L. Anderson, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 46, 47 (1935); vgl. diese Ztschrft. **107**, 142 (1936).

Über die Untersuchung von Fällungsvorgängen, bei denen sich Wismut- und Blei-Ionen beteiligen, mit Hilfe der entsprechenden radioaktiven Isotope.

Von

B. Sagortschew.

[Eingegangen am 5. November 1938.]

Das Verhalten von in unwägbarer Menge vorhandenen Stoffen wird sehr bequem mit Hilfe der sogenannten radioaktiven Indikatoren untersucht. Der Grund dafür ist die extrem große Empfindlichkeit, mit der die radioaktiven Atomarten nachweisbar sind. Schon im Jahre 1913 haben K. Fajans und F. Paneth[1]) die folgende Fällungs- und Adsorptionsregel formuliert: „Ein Element in äußerst großer Verdünnung wird von einem schwerlöslichen Niederschlag in um so höherer Menge mitgefällt bzw. adsorbiert, je weniger löslich seine Verbindung mit dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil des Niederschlags ist." Schon damals wurden aber Tatsachen beobachtet, die schwer mit dieser Regel zu erklären waren. Sie wurden im Laufe der Zeit in so großem Umfang festgestellt, daß die Regel von Fajans-Paneth nicht mehr als allgemein gültig aufrecht erhalten werden konnte. Nach umfangreichen systematischen Untersuchungen hat O. Hahn[2]) zwei neue Gesetzmäßigkeiten aufgestellt. 1. Fällungssatz: „Ein Element[3]) wird aus beliebig großer Verdünnung mit einem krystallisierenden Niederschlag dann ausgefällt, wenn es in das Krystallgitter des Niederschlags eingebaut wird, also Mischkrystalle mit den Ionen des krystallisierenden Niederschlags bildet. Tut es dies nicht, dann bleibt es im Filtrat, auch wenn seine Verbindung mit dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil des Gitters in dem betreffenden Lösungsmittel beliebig schwer löslich ist." Es ist dabei nicht nötig, daß die beiden Verbindungen makroskopisch isomorph sind. Hier kommen auch Fälle einer erzwungenen Isomorphie, der sogenannten Isodimorphie vor. 2. Adsorptionssatz: „Ein Element[3]) wird aus beliebig großer Verdünnung an einem Niederschlage (Adsorbens) dann adsorbiert, wenn dem Niederschlage eine der Ladung des zu adsorbierenden Elementes entgegengesetzte Oberflächen-Ladung erteilt worden und die adsorbierte Verbindung in dem vorliegenden Lösungsmittel schwer löslich ist."

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung des Verhaltens von $Pb^{\cdot\cdot}$ beim Fällen einiger schwerlöslicher Wismutverbindungen und

[1]) K. Fajans, Sammlung Vieweg, Tagesfragen aus den Gebieten der Naturwissenschaften und der Technik, Heft 45, Radioaktivität (1922). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **59**, 2014 (1926). — [3]) Später hat Hahn diese zwei Sätze präzisiert, indem er statt Element den Begriff Ion angewendet hat.

von $Bi^{\cdots}$ beim Fällen mancher schwerlöslicher Bleiverbindungen mit Hilfe der entsprechenden radioaktiven Atomarten Thorium B und Thorium C, um zu sehen, ob die Hahnschen Gesetzmäßigkeiten auch in diesen Fällen gültig sind.

Die einzelnen Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt:

1. Zu einer Bleichlorid-Lösung, die 10 (manchmal auch 20) *mg* Pb enthielt, wurden 5 *ccm* Thorium B (Pb) + Thorium C (Bi)-Lösung im radioaktiven Gleichgewicht, oder auch wägbare Mengen Wismutchlorid gegeben; dann wurde der gewünschte Fällungsvorgang ausgeführt.

2. Zu der Wismutchlorid-Lösung wurden Thorium B + Thorium C oder auch wägbare Mengen von Bleichlorid gegeben; dann wurde ebenfalls der gewünschte Niederschlag erzeugt.

Die Fällungen wurden in Anwesenheit von steigenden Mengen von Salzsäure in der Hitze oder in der Kälte ausgeführt. Das Gesamtvolumen der Mischung nach der Fällung betrug immer 50 *ccm*. Die Niederschläge wurden auf einer Nutsche abgesaugt, und in bestimmten Intervallen wurde die γ-Aktivität sowohl des Niederschlags als auch des Filtrats gemessen. Aus den Abklingungskurven der Aktivität des Niederschlags und des Filtrats wurde der Prozentsatz an Thorium B und an Thorium C im Niederschlag bzw. im Filtrat berechnet.

1. Fällung von Bleisulfat in Anwesenheit von Thorium B + Thorium C.

Tabelle I.

Versuch Nr.	Pb *mg*	Normalität der Salzsäure	Thorium B im Niederschlag %	Thorium C im Niederschlag %	Thorium B im Filtrat %	Thorium C im Filtrat %	Bemerkungen	
1	10	0,01	97	60	3	40	kalt gefällt	die Fällung wurde mit 10 *ccm* 0,5 n-Natrium-sulfat-Lösung ausgeführt.
2	20	0,1	96	13	4	87	„ „	
3	20	0,1	96,2	17,2	3,8	82,8	heiß gefällt, dann abgekühlt	
4	20	0,25	87	1,4	13	98,6	kalt gefällt	
5	20	0,25	83,5	0	16,5	100	wie Versuch 3	

Aus der Tabelle I ist zu ersehen, daß die Fällung des Blei-Ions als Bleisulfat unvollständig ist, sogar bei einer Konzentration Salzsäure von 0,01 (siehe % Thorium B (Pb) im Niederschlag). Die Salzsäure-Konzentration beeinflußt sehr stark die Anwesenheit von Th C (Bi) im Niederschlag (siehe % Thorium C bei Versuchen 1, 2 und 4). Der Einfluß der Fällungstemperatur ist der folgende: Wie später gezeigt wird, ist die Anwesenheit von Thorium C im Niederschlag durch Hydrolyse von Thorium C (Bi) bedingt. Hohe Temperatur begünstigt die Hydrolyse. Da die Salzsäure ihren Einfluß aber in entgegengesetzter Richtung ausübt, so ist der Einfluß der Temperatur nicht gut ausgeprägt.

2. Fällung von Bleisulfat in Anwesenheit von Thorium B + Thorium C und von Wismut-Ionen.

Tabelle II.

Versuch Nr.	Pb mg	Bi mg	Normalität der Salzsäure	Thorium B im Niederschlag %	Thorium C im Niederschlag %	Thorium B im Filtrat %	Thorium C im Filtrat %	Bemerkung	
1	20	10	0,1	94,5	89,9	5,5	10,1	kalt gefällt	mit 10 *ccm* 0,5 n-Natriumsulfat-Lösung gefällt.
2	20	10	0,1	97	100	3	0	heiß gefällt, dann abgekühlt	
3	20	10	0.25	88	2,5	12	97,5	wie Versuch 1	
4	20	10	0,25	83,5	0	16,5	100	wie Versuch 2	

Die Ergebnisse der Tabelle II stimmen mit denen der Tabelle I überein. Bei geringer Salzsäure-Konzentration und hoher Temperatur ist die Hydrolyse der Wismut-Ionen vollständiger. Eine größere Konzentration an Salzsäure stört die Hydrolyse.

3. Fällung von Bleichromat.

Tabelle III.

Versuch Nr.	Pb mg	Bi mg	Normalität der Salzsäure	Thorium B im Niederschlag %	Thorium C im Niederschlag %	Thorium B im Filtrat %	Thorium C im Filtrat %	Bemerkung	
1	10	—	0,01	100	über 99	0	unter 1	heiß gefällt	die Fällung wurde mit 0,5 n-Kaliumchromat-Lösung ausgeführt.
2	10	—	0,1	100	„ 99	0	„ 1	„ „	
3	10	—	0,25	97	81	3	19	heiß gefällt, dann abgekühlt	
4	10	10	0,1	100	über 99	0	unter 1	heiß gefällt	
5	10	10	0,25	87	16	13	84	wie Versuch 3	

Die Tabelle III zeigt, daß die Fällung von $Pb^{\cdot\cdot}$ als Bleichromat bei 0,1 n- und kleineren Salzsäure-Konzentrationen vollständig ist. Es scheint außerdem, daß wägbare Mengen von $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ die vollständigere Ausscheidung des Bleichromats stören (vgl. die Versuche 3 und 5).

4. Hydrolyse des Wismut III-chlorids.

Es wurden folgende zwei Versuche ausgeführt.

1. 10 *ccm* $BiCl_3$-Lösung (10 *mg* Bi) + 10 *ccm* $PbCl_2$-Lösung (10 *mg* Pb) + + 5 *ccm* ThB + ThC-Lösung + 25 *ccm* Wasser.
2. 10 *ccm* $BiCl_3$-Lösung (10 *mg* Bi) + + 5 *ccm* ThB + ThC-Lösung + 25 *ccm* Wasser.

(Da die Wismutchlorid-Lösung 0,5 normal an Salzsäure ist, beträgt die Salzsäure-Normalität der Lösung 0,1.) Die beiden Proben wurden bis zum Sieden erhitzt. Schon vor Siedehitze entstand in Probe 2 ein Niederschlag. In Probe 1 aber, die 10 *mg* $Pb^{\cdot\cdot}$ enthielt, erschien ein Niederschlag erst nach einigen Minuten Sieden. Nach Abkühlung enthielt der Niederschlag 1 nur 96% des vorhandenen Wismuts und 4% Blei. Der Niederschlag 2 enthielt die ganze Menge Wismut und Thorium B. Wägbare Mengen $Pb^{\cdot\cdot}$ stören also die Hydrolyse der WismutIII-Ionen.

5. Fällung von WismutIII-sulfid.

a) In Anwesenheit von Thorium B + Thorium C.

Zu 10 *ccm* Wismutchlorid-Lösung wurden 5 *ccm* Thorium B + Thorium C-Lösung und eine bestimmte Menge Salzsäure gegeben. Jede Probe wurde auf 50 *ccm* verdünnt, bis zum Sieden erhitzt, dann mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der Schwefelwasserstoff-Strom wurde 3 Min. lang (vom Beginn der Fällung ab) gleichmäßig durchgeleitet.

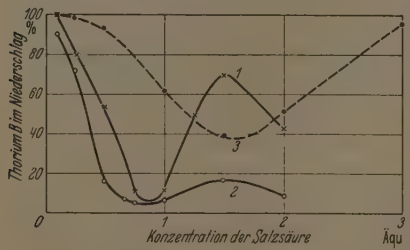


Abb. 8.

Die nachfolgende Tabelle IV und auch Kurve 1 der Abb. 8 zeigen die Versuchsergebnisse.

Tabelle IV.

Versuch Nr.	Bi *mg*	Normalität der Salzsäure	Thorium C im Niederschlag %	Thorium B im Niederschlag %	Thorium C im Filtrat %	Thorium B im Filtrat %
1	10	0,10	100	100	0	0
2	10	0,25	100	80	0	20
3	10	0,50	100	54	0	46
4	10	0,75	100	11,8	0	88,2
5	10	1,00	100	12,2	0	87,8
6	10	1,50	100	70	0	30
7	10	2,00	98	42,7	2	57,3

Bei Versuch 1 entstand ein weißer Niederschlag noch vor der Schwefelwasserstoff-Fällung, da die Lösung arm an Salzsäure war. Trotzdem wurde die Probe gefällt; dabei wandelte sich der durch hydrolytische Spaltung entstandene Niederschlag bald in Wismutsulfid um. Bei den Versuchen 6 und 7 entstand sogar bei langem Durchleiten von Schwefelwasserstoff kein Niederschlag. Bei Zugabe von 2—3 Tropfen kaltem Wasser zu der

Probe 6 und von 2—3 *ccm* zu der Probe 7 findet aber die Fällung sofort statt. Es scheint, daß hier übersättigte Lösungen von Wismutsulfid entstehen. Bei der Zugabe von kaltem Wasser findet Lokalfällung an der abgekühlten Stelle der übersättigten Lösung statt, die dann die ganze Masse umfaßt.

Wie Tabelle IV (S. 24) zeigt, ist die Ausfällung von Wismutsulfid sogar in 1,5 n-Salzsäure vollständig. Die im Niederschlag vorhandene Menge Thorium B steht im Zusammenhang mit der Salzsäure-Konzentration. Trotzdem scheint das Maximum bei 1,5 n-Salzsäure (siehe Kurve 1 der Abb. 8) nicht reell zu sein. Man muß nämlich annehmen, daß die schnelle, erzwungene Ausscheidung der übersättigten Lösung eine außerordentlich große Oberflächenausbildung hervorruft, wodurch auch größere Mengen Thorium B mitgerissen werden. Die Ursache für das Auftreten eines Minimums des Gehaltes an Thorium B im Niederschlag mit steigender Salzsäure-Konzentration wird später besprochen werden.

b) In Anwesenheit von Thorium B + Thorium C und von $Pb^{\cdot\cdot}$.

Der Unterschied zwischen diesen und den vorangehenden Versuchen besteht darin, daß hier die Fällungslösung noch wägbare Mengen Bleichlorid (10 *mg* Pb) enthielt. Die Proben 6 und 7 wurden wiederum auf dieselbe Weise gefällt, d. h. erst nach der Zugabe von 2—3 Tropfen bzw. 2—3 *ccm* kaltem Wasser. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle V und auch in Abb. 8 als Kurve 2 wiedergegeben.

Tabelle V.

Versuch Nr.	Bi *mg*	Pb *mg*	Normalität der Salzsäure	Thorium C im Niederschlag %	Thorium B im Niederschlag %	Thorium C im Filtrat %	Thorium B im Filtrat %
1	10	10	0,10	100	90,6	0	9,4
2	10	10	0,25	100	72	0	28
3	10	10	0,50	100	16,5	0	83,5
4	10	10	0,75	100	5,6	0	94,4
5	10	10	1,00	100	6,7	0	93,3
6	10	10	1,50	100	16,5	0	83,5
7	10	10	2,00	94	8,8	6	91,2

Tabelle V und Kurve 2 der Abb. 8 zeigen denselben Zusammenhang zwischen dem Gehalt von Pb im Niederschlag und der Salzsäure-Konzentration. Der Prozentsatz des im Niederschlag gebliebenen Bleis ist kleiner, aber seine absolute Menge ist erheblich größer im Vergleich mit den Versuchen der Tabelle IV. Das Maximum beim Versuch 6 ist vielleicht wie beim entsprechenden Versuch der Tabelle IV auch hier nicht reell.

c) Kalte Fällung von Wismutsulfid in Anwesenheit von Thorium B + Thorium C.

Die nachfolgenden Versuche hatten den Zweck, zu zeigen, ob das Maximum bei den Versuchen 6 der Tabellen IV und V reell ist oder ob es wirklich mit der plötzlichen, erzwungenen Ausfällung und der großen Oberfläche verbunden ist. Deshalb wurden die Proben kalt gefällt. Die Zusammensetzung der Fällungslösung und die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle VI wiedergegeben. Die Fällungslösung wurde, wie bei den anderen Versuchen, auf 50 *ccm* verdünnt.

Tabelle VI.

Versuch Nr.	Bi *mg*	Normalität der Salzsäure	Thorium C im Niederschlag %	Thorium B im Niederschlag %	Thorium C im Filtrat %	Thorium B im Filtrat %
1	10	0,10	100	100	0	0
2	10	0,25	100	98,4	0	1,6
3	10	0,50	100	93,7	0	6 3
4	10	1,00	100	62	0	38
5	10	1,50	100	39,4	0	60,6
6	10	2,00	100	51,7	0	48,3
7	10	3,00	95	95	5	5

Aus Tab. VI und Kurve 3 (Abb. 8, S. 24) ist zu ersehen, daß das Mitreißen des Thorium B durch den Niederschlag in höherem Grade stattfindet und daß das Minimum bei höherer Salzsäure-Konzentration liegt im Vergleich zu den heiß gefällten Versuchen. Dies ist klar, wenn man annimmt, daß die vom Niederschlag aufgenommene Thorium B (Pb)-Verbindung bei niedriger Temperatur schwerer löslich ist. Außerdem ist das bei niedriger Temperatur erhaltene Wismutsulfid oberflächenreicher. Das Maximum, das bei den Versuchen der zwei vorangehenden Gruppen beobachtet wurde, fehlt hier, was die oben ausgesprochene Annahme für das Auftreten dieses Maximums bestätigt.

d) Adsorptionsversuche mit Wismutsulfid.

Die nachfolgenden Versuche sollten das Auftreten des Minimums in der vom Wismutsulfid mitgenommenen Thorium B-Menge mit steigender Salzsäure-Konzentration erklären.

Ein aus Wismutoxyd und Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung hergestelltes Wismutsulfid-Präparat wurde gut gereinigt und einige Tage an der Luft getrocknet. Mit dem fein gepulverten Präparat wurden folgende Versuche ausgeführt:

1. Zu 30 *mg* Wismutsulfid wurden 10 *mg* Wismutoxyd, in 40 *ccm* 3 n-Salzsäure gelöst, gegeben. Die Lösung enthielt außerdem Thorium B + Thorium C. Nach $1^1/_2$ stündigem Schütteln wurde filtriert; nach weiteren 5—6 Stdn. wurden die γ-Aktivitäten des Niederschlags und des Filtrats gemessen. Die Versuchsbedingungen wurden so ausgewählt, daß der Niederschlag eine positive Oberflächenladung besitzen sollte, wenn sogar die letztere vorher negativ geworden war. Der Niederschlag enthielt nur 6% der ganzen Thorium B-Menge.

2. Zu 30 *mg* Wismutsulfid wurden 40 *ccm* 3 n-Salzsäure, die Thorium B + Thorium C enthielt, zugefügt. Durch das Gemisch wurde eine Stunde lang Schwefelwasserstoff geleitet. Dem Niederschlag wurde also eine negative Oberflächenladung mitgeteilt. In diesem Falle enthielt der Niederschlag 99,5% Thorium B.

3. Da sich beim Zugeben von 3 n-Salzsäure das Wismutsulfid teilweise löst und beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff wieder ausscheidet, wurde noch der folgende Versuch gemacht, um das Adsorptionsvermögen eines verhältnismäßig alten Wismutsulfids festzustellen: Zu 30 *mg* Wismutsulfid wurden 35 *ccm* 3 n-Salzsäure gegeben, dann wurde 1 Stde. lang Schwefelwasserstoff durchgeleitet, mit noch 5 *ccm* 3 n-Salzsäure und Thorium B + Thorium C versetzt und 1 Stde. lang geschüttelt. Hier enthielt der Niederschlag 66% der ganzen Thorium B-Menge.

Besprechung der Ergebnisse.

Das Aufnehmen des Radiumelements beim Fällen seines inaktiven Isotops als Hauptfällungsprodukt ist klar. Beide Isotope haben das gleiche chemische Verhalten.

Das Auftreten des fremden Radiumelements (Ions) findet in verschiedener Weise statt.

1. Beim Fällen in Anwesenheit von nur Thorium B + Thorium C ist das Mitreißen des fremden Ions durch den Niederschlag durch Adsorption verursacht. Z. B. erhält durch Überschuß von SO_4'' oder CrO_4'' ausgeschiedenes Bleisulfat bzw. Bleichromat eine negative Oberflächenladung durch Adsorption von SO_4'' bzw. CrO_4''. Weiter zieht der negativ geladene Niederschlag die in der Lösung vorhandenen $BiO^{\cdot}$-Ionen (vom Thorium C herrührend) an. An der Oberfläche wird also das Löslichkeitsprodukt der Verbindung $(BiO)_2SO_4$ bzw. $(BiO)_2CrO_4$ überschritten, obwohl das Löslichkeitsprodukt für das ganze System nicht erreicht ist. Die Löslichkeit der adsorbierten Verbindung wächst mit Zunahme der Salzsäure-Konzentration; deshalb nimmt die Menge des am Niederschlag adsorbierten fremden Ions ab. Die Tatsache, daß Thorium C in höherem Grade vom Bleichromat im Vergleich mit Bleisulfat adsorbiert wird, liegt wahrscheinlich in den verschiedenen Löslichkeitsprodukten der Adsorbentien und der Adsorptiven.

Bei der Hydrolyse des Wismutchlorids, bei der das Hauptfällungsprodukt aus Wismutylchlorid besteht, ist die Adsorptionsverbindung $Pb(Th\ B)Cl_2$.

2. Wenn die Fällungslösung außer dem Radiumelement auch wägbare Mengen seines inaktiven Isotops enthält und wenn die Versuchsbedingungen sogar für eine teilweise Ausfällung des letzteren günstig sind, so ist der Niederschlag zweiphasig. Dann fällt das „fremde" Radiumelement zusammen mit seinem inaktiven Isotop aus. Wenn aber die Versuchsbedingungen für die Ausfällung des fremden Ions ungünstig sind, so muß die Anwesenheit des fremden Ions im Niederschlag wiederum durch Adsorption erklärt werden. An dieser Adsorption nimmt aber nicht nur das fremde Radium-Ion, sondern auch sein inaktives Isotop teil. In diesem Fall ist der Prozentsatz an adsorbiertem fremden Ion kleiner, seine absolute Menge ist aber größer im Vergleich mit den in Punkt 1 besprochenen Versuchen.

Besonderes Interesse beanspruchen die Versuche mit Wismutsulfid. Unabhängig davon, ob das Fällen von Wismutsulfid mit steigender Salzsäure-Konzentration in Anwesenheit von Thorium B + Thorium C, oder außerdem in Anwesenheit von wägbaren Mengen Blei in der Hitze oder in der Kälte stattfindet, nimmt, wie gesagt, die Menge des vom Niederschlag aufgenommenen Bleis ab, erreicht ein Minimum und steigt dann wieder an. Das Mitreißen von $Pb^{\cdot\cdot}$ findet hier auch durch Adsorption statt, und zwar folgendermaßen: Der mit einem großen Überschuß von S'' ausgeschiedene Niederschlag ist negativ geladen und zieht Blei-Kationen an sich heran. Die Adsorptionsverbindung ist also Bleisulfid, dessen Löslichkeit mit Zunahme der Salzsäure zunimmt, wobei der Prozentsatz an Blei im Niederschlag abnimmt. Die weitere Zunahme des Bleies im Niederschlag kann auf zweierlei Weise erklärt werden:

a) Mit Zunahme der Salzsäure-Konzentration ladet sich der Niederschlag positiv auf wegen der $H^{\cdot}$-Adsorption. Gleichzeitig beginnt die Ausbildung der $PbCl_3'$-Ionen, die vom positiv geladenen Niederschlag adsorbiert werden. Die Adsorptionsverbindung muß also $HPbCl_3$ sein.

b) Wahrscheinlicher ist die folgende Erklärung des erwähnten Befunds: Trotz der großen Salzsäure-Konzentration adsorbiert der Niederschlag nicht $H^{\cdot}$-, sondern wiederum S''-Ionen, da einerseits Schwefelwasserstoff in großem Überschuß vorhanden ist und andererseits das $H^{\cdot}$-Ion dem Ionengitter des Niederschlags vollkommen fremd ist. Es ist weiterhin eine altbekannte Tatsache, daß in einer Bleichlorid-Lösung, die auch Salzsäure enthält, $PbCl^{\cdot}$-Ionen existieren. An der Oberfläche wird also das Löslichkeitsprodukt der Verbindung $(PbCl)_2S$ überschritten. Diese Erklärung ist wahrscheinlicher, da die Verbindung $(PbCl)_2S$ schwer-

löslich ist und in stark salzsaurer Lösung entsteht[1]). Die Adsorptionsversuche mit vorgebildetem Wismutsulfid bestätigen, wie wir gesehen haben, die in Punkt b) ausgesprochene Annahme.

Der größere Teil der Versuche der vorliegenden Arbeit wurde in dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem ausgeführt. Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. O. Hahn für das Interesse und für die herzliche Gastfreundschaft im Kaiser Wilhelm-Institut meinen wärmsten Dank aussprechen.

Auch der Alexander v. Humboldt-Stiftung danke ich herzlichst für die Gewährung einer Studienbeihilfe.

Sofia (Bulgarien), Chemisches Institut der Universität.

Einige flammenspektralanalytische Beobachtungen.

Von

Tibor Török.

Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität Debrecen (Ungarn). (Direktor: Prof. J. Bodnár.)

[Eingegangen am 21. November 1938.]

Die klassische Methode der Spektralanalyse — die Flammenmethode nach Bunsen und Kirchhoff — wird zum Nachweis der flammenfärbenden Alkalien, Erdalkalien und des Thalliums allgemein angewendet. Im folgenden gebe ich einige Beobachtungen bekannt, die bei der Flammenanalyse bis jetzt unbekannt waren bzw. nicht zur Genüge in Betracht gezogen wurden, die aber in Praxis und Unterricht vorteilhaft angewendet werden können.

1. Bei der einfachsten Durchführung der Flammenanalyse wird ein zu untersuchendes Salz oder eine Lösung mit einem Platindraht (Porzellanplättchen, Asbestfaden usw.) in die Bunsenflamme geführt, wobei die flüchtigen flammenfärbenden Salze eine charakteristische Flammenfärbung geben. Diese Flammenreaktion dauert aber nur kurze Zeit und breitet sich nur auf einen Teil der Flamme aus. Deswegen kann man die Flammenfärbung oder deren Spektrum nur kurze Zeit beobachten und schwer photographieren; endlich ist diese Methode für Demonstrationszwecke nicht gerade geeignet. Zur Beseitigung dieser Nachteile hat man mehrere sinngemäße Methoden angegeben. — Die bestgelungenen Methoden stützen sich auf die verschiedenen Zerstäubungsverfahren, von denen der Acetylen-Luft-Blas-Fulgurator nach H. Lundegårdh[2]) sich am besten bewährt

[1]) Siehe Z. Karaoglanow u. B. Sagortschew, Ztschrft. f. anorg. Chem. **211**, 16 (1933); vgl. auch diese Ztschrft. **106**, 264, 265 (1936). — [2]) H. Lundegårdh, Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, S. 30 (1929).

hat. Der einzige Nachteil der Fulguratormethode liegt in der Notwendigkeit, einen ziemlich komplizierten Zerstäubungsapparat zu beschaffen. Selbstverständlich spielt dieser Umstand keine bedeutende Rolle bei wissenschaftlichen Untersuchungen, für die die Lundegårdhsche Methode ausgesprochen geeignet ist. Für chemische Untersuchungs-Laboratorien, Unterrichts-Laboratorien und Vorlesungsdemonstrationen wäre es jedoch besser, eine ganz einfache Anordnung zum Erzeugen geeigneter Flammenreaktionen zu verwenden. Ich teile hier eine ganz einfache Vorrichtung zur Erzeugung der Flammenfärbung mit, die in allen chemischen Laboratorien leicht und schnell ohne besondere Geräte oder Apparate zusammenzustellen ist. Die Abbildung 9 zeigt klar die Zusammenstellung der benutzten Vorrichtung. Im Porzellantiegel befindet sich die Salzlösung, die aber vorher mit $^1/_3$ Volumen konz. Salzsäure gemischt worden ist. Wirft man einige Stückchen Zink in die stark angesäuerte Lösung, so tritt eine lebhafte Wasserstoffentwicklung auf. Die von Wasserstoffgas mitgerissenen Flüssigkeitströpfchen tragen die flammenfärbende Salzlösung in die Flamme eines horizontal gestellten Gasbrenners ein. Die Tröpfchen verdampfen sofort und die ausgeschiedenen flammenfärbenden Salzteilchen geben eine prachtvolle, über die ganze Flamme sich erstreckende starke Flammenreaktion. Die Erscheinung dauert 5—10 Min.; wenn man aber — je nach Bedarf — konz. Salzsäure und mehr Zink zufügt, so geht die Reaktion weiter. Die Empfindlichkeitsgrenze der Methode bei den wichtigsten flammenfärbenden Elementen zeigen die folgenden Zahlen, bei denen die Menge des Elementes in Prozenten der Untersuchungslösung ausgedrückt ist:

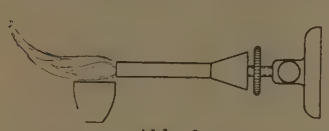


Abb. 9.

Ba	Sr	Ca	Na	K	Li
0,03	0,008	0,004	0,00008	0,04	0,0005.

Die Empfindlichkeit der Platindrahtmethode ist ungefähr die gleiche. Ein großer Vorteil dieser Methode liegt auch darin, daß das langwierige Ausglühen des Platindrahts wegfällt, während die Porzellantiegel rasch und leicht gereinigt werden können.

Wenn gleichzeitig auch solche Kationen vorhanden sind, die sich metallisch auf dem Zink ausscheiden, wird die Gasentwicklung und damit die Möglichkeit der Flammenfärbung verhindert. Solche störenden Kationen sind: $Cu^{\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ usw. Für solche Fälle habe ich die Methode so abgeändert, daß man in die mit Salzsäure stark angesäuerte Lösung aus einer über der Flamme aufgestellten Bürette langsam gesättigte Ammoniumcarbonatlösung eintropfen läßt. Nach jedem Tropfen setzt eine lebhafte Kohlendioxydentwicklung ein, die ungefähr 10—15 Sek. lang anhält. Bei entsprechend eingestelltem Hahn bekommt man eine ziemlich

gleichmäßige, intensive Flammenreaktion. Ich hebe hervor, daß wegen der stark salzsäurehaltigen Lösung und der hohen Salzsäurekonzentration in der Flamme bei den Erdalkalien fast nur Chlorid-Flammenfärbung erhalten wird. Die Chlorid-Flammenfärbungen von Strontium und Calcium zeigen im Spektroskop große Unterschiede; mit freiem Auge beobachtet sind sie aber einander täuschend ähnlich. Beide sind ziegelrot. Dieser Umstand ist ein Nachteil meines Verfahrens für Flammenfärbung gegenüber der Platindrahtmethode, bei der man bei Anwendung von Strontium- und Calciumchloriden nur anfangs eine Chlorid-Flammenfärbung bekommt, während später das entstandene Strontiumoxyd die Flamme karminrot färbt, die Flammenfärbung des Calciumoxyds jedoch ziegelrot ist.

Die fremden Kationen haben außer im oben erwähnten Fall keinen Einfluß auf die Flammenreaktion der flammenfärbenden Salze.

Ich habe auch eine dritte Methode ausprobiert, bei der zur Gasentwicklung das Auflösen von Aluminiumspänen in Kalilauge dient. Statt eines Porzellantiegels benutze ich ein Uhrglas unmittelbar unter der waagerecht brennenden Flamme. Man bekommt neben dem Kaliumspektrum die Spektren der flammenfärbenden Salze. Im Anschluß daran habe ich eine interessante Erscheinung beobachtet. Bei der Auflösung des Aluminiums nahm die Intensität der Erdalkalispektren ab. Diese Wirkung ist am größten beim Barium, kleiner beim Strontium und am kleinsten beim Calcium. Die Erklärung hierfür ist die verschiedene Bildungsgeschwindigkeit der nichtflüchtigen Erdalkalialuminate. Für die praktische Anwendung ist das Wasserstoff- und besonders das Kohlendioxyd-Verfahren wesentlich besser geeignet als dieses Laugeverfahren.

2. Ich habe den Einfluß aller wichtigen Anionen[1]) auf die Flammenreaktion und auf das Spektrum studiert. Auf die Spektren der Alkalien haben die Anionen keinen merklichen Einfluß. Der Grund hierfür liegt in der leichten Flüchtigkeit aller Alkalisalze. Auf die Erdalkalien haben schon die Anionen von Sulfat und Phosphat Einfluß. Bei der Temperatur der Flamme des Bunsenbrenners sind die Erdalkalisulfate sehr schwer und die Phosphate überhaupt nicht flüchtig; deshalb bekommt man mit der Platindrahtmethode bei Sulfaten eine sehr schwache und bei Phosphaten überhaupt keine Flammenreaktion. Um eine intensive Flammenfärbung der Erdalkalisulfate zu erhalten, reduziert man die Probe am Platindraht auf die bekannte Weise im oberen Reduktionsraum der Flamme des Bunsenbrenners zu Sulfid und erhält dann nach Befeuchtung mit Salzsäure eine schöne Färbung. Die Phosphate

[1]) CO_3'', S'', SO_3'', S_2O_3'', NO_2', SiO_3'', SO_4'', PO_4''', BO_3''', Cl', Br', J', NO_3', ClO_3', BrO_3', JO_3', MnO_4', CrO_4'', Cr_2O_7'', $Fe(CN)_6'''$, $Fe(CN)_6''''$, Acetat-, Citrat-, Lactat-, Oxalat-, Salicylat-, Tartrat-Ion.

lassen sich im Reduktionsraum nicht reduzieren und deshalb bekommt man auch nach Befeuchten des Phosphats mit Salzsäure am Platindraht oder mit der salzsauren Lösung der Erdalkaliphosphate keine Flammenreaktion. Dieses abweichende Verhalten der Erdalkaliphosphate ist trotz seiner Wichtigkeit in analytischen Werken sowie in der Literatur nicht erwähnt[1]). Beim Nachweis der Erdalkalien mit der Flammenreaktion in Phosphaten muß der Phosphatbestandteil vorher entfernt werden; einfacher ist in der Weise vorzugehen, daß die Probe am Platindraht mittels eines Capillarrohrs mit konz. Schwefelsäure befeuchtet und nach der Reduktion zu Sulfid mit Salzsäure in Chlorid übergeführt wird.

Nach der Wasserstoff- und besonders nach der Kohlendioxyd-Methode geben die in nicht geringen Konzentrationen vorhandenen Erdalkalisulfate eine ziemlich starke Flammenreaktion. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich darin, daß sich die mit Wasserstoff bzw. Kohlendioxyd mitgerissenen feinen Sulfatteilchen in der Flamme leicht reduzieren und in der mit Salzsäure gesättigten Flamme rasch in Chlorid überführen lassen. Mit der Wasserstoff- und Kohlendioxyd-Methode geben die Erdalkaliphosphate auch keine Reaktion; wir können aber die Flammenreaktion der in nicht zu geringer Konzentration vorhandenen Erdalkaliphosphate nach Zugabe von einigen Tropfen konz. Schwefelsäure zur Versuchslösung leicht bekommen, besonders mit der Kohlendioxydmethode. Unmittelbar nach der Zugabe der Schwefelsäure tritt eine ziemlich starke Flammenfärbung auf, deren Intensität aber, besonders beim Wasserstoffverfahren, rasch abnimmt. Die Schwächung ist am größten beim Barium, kleiner beim Strontium und am kleinsten beim Calcium. Die Abnahme der Intensität ist wahrscheinlich auf die Veränderung des Dispersionsgrades der gebildeten Sulfate zurückzuführen.

Die Flammenfärbung eines Erdalkaliphosphats kann auch durch Zugabe eines anderen flüchtigen Erdalkalisalzes (auch Magnesiumsalzes) nach Befeuchten mit Salzsäure erhalten werden. Es bildet sich nämlich beim Erhitzen der z. B. Bariumphosphat, Strontiumchlorid und Salzsäure enthaltenden Mischung am Platindraht bzw. in den mit dem Wasserstoff oder Kohlendioxyd mitgerissenen Tröpfchen Bariumchlorid.

Auf Grund der gemachten Angaben dürfen einige Schlüsse bezüglich der Bindung der Kationen und Anionen gezogen werden, was bei den Übungsanalysen der Studierenden eine wichtige Rolle spielt. Einige Beispiele seien hier hervorgehoben. Wird die Flammenfärbung einer sonst sulfatfreien Probe erst nach Behandlung mit Schwefelsäure und darauf

[1]) Es standen mir die analytischen Handbücher von F. P. Treadwell, A. Classen, R. Lieber, H. Mathieu, A. Rüdisüle und folgende Zeitschriften zur Verfügung: diese Ztschrft. seit Beginn (1862), Chem. Zentrbl. seit 1897).

folgender Reduktion bzw. Überführung in Chlorid auftreten, so weist dies darauf hin, daß das Erdalkalimetall als Phosphatsalz vorliegt. Wenn neben Phosphat auch Sulfat vorhanden ist und die Probe nicht schmilzt, so weist nach der Reduktion eine positive Reaktion auf Erdalkalisulfat und eine negative auf Erdalkaliphosphat hin. Falls die Probe schmilzt, kann darüber, ob das Erdalkalimetall ursprünglich als Sulfat oder als Phosphat vorgelegen hat, nichts gesagt werden. Tritt die Flammenfärbung plötzlich auf, verschwindet sie aber nach dem Zusammenschmelzen, so liegt das Erdalkalimetall als flüchtiges Salz vor, das dann durch die anderen anwesenden Salze in Sulfat oder Phosphat umgewandelt wird. Bei solchen Überlegungen spielen selbstverständlich die quantitativen Verhältnisse eine wichtige Rolle.

3. Zum Schluß möchte ich über ein Lichtfilter zum Nachweis des Lithiums neben Natrium und Kalium berichten. Die wäßrige Filterlösung enthält 0,14% Coccinin[1]), 0,0014% Dahliaviolett[1]) und endlich 0,7% krystallisiertes Kupfersulfat. Eine Mischung gleicher Mengen Natriumchlorid und Kaliumchlorid mit einem Lithiumchloridgehalt von 0,3% gibt durch eine Schicht der Filterlösung von 2 *cm* Dicke eine gut erkennbare carminrote Flammenfärbung. Mit dem Spektroskop kann man die Lithiumlinie unter gleichen Umständen nur in doppelt so großer Konzentration des Lithiumchlorids erkennen, weil sich die Pupille wegen der starken Strahlung, besonders der Natriumlinie, zusammenziehen muß.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine ganz einfache Methode zur Erzeugung einer dauernden, sich auf die ganze Flamme ausbreitenden intensiven Flammenreaktion beschrieben. Das Wesen der Methode liegt darin, daß die Flamme durch die Salzteilchen, die durch das gebildete Wasserstoff- oder Kohlendioxydgas aus der das flammenfärbende Element enthaltenden Lösung mitgerissen werden, gefärbt wird.

2. Der Einfluß der Kationen und Anionen auf die Flammenfärbung wird geschildert und die hindernde Wirkung des Phosphats auf die Flammenfärbung der Erdalkalimetalle hervorgehoben.

3. Es wird eine Filterlösung zum Nachweis von Lithium neben Natrium und Kalium angegeben, mit der man durch Flammenfärbung viel geringere Mengen Lithium nachweisen kann als mit dem Spektroskop.

[1]) Bezogen von Grübler und Co., Leipzig.

Einfache Apparatur zur Bestimmung von Arsenspuren, auch in Anwesenheit von Antimon.

Von

Edmund Szép und Wilhelm Cieleszky.

Aus dem gerichtlich-chemischen Laboratorium des medizinisch-chemischen Instituts der Universität Debrecen (Ungarn).
(Direktor: Prof. J. Bodnár.)

[Eingegangen am 16. Dezember 1938.]

Vor kurzem haben wir gemeinsam mit J. Bodnár[1]) ein Verfahren zur Bestimmung kleinster Arsenmengen, auch bei Gegenwart von Antimon, veröffentlicht. Dieses Verfahren baut sich in apparativer Hinsicht auf den grundlegenden Untersuchungen von J. Gangl und J. Vázquez Sánchez[2]) über den quantitativen Verlauf der Arsenspiegelbildung auf. Diese Forscher haben für die quantitative Abscheidung des Arsenspiegels einen Apparat konstruiert, an dem wesentlich ist: erstens die Form des aus Quarz bestehenden Zersetzungsrohres, die ermöglicht, daß die ganze Arsenmenge sich hinter der Glühstelle ablagert, und zweitens die Tatsache, daß ein Teil (etwa 10%) des gebildeten Arsenwasserstoffs in der Untersuchungslösung gelöst zurückbleibt und erst durch Kochen der Lösung ausgetrieben und zur Bestimmung gebracht werden kann. Nach Gangl und Vázquez Sánchez wird die Bestimmung in schwefelsaurer Lösung mit Zinkpulver in der Kälte durchgeführt und die Lösung erst am Ende des Verfahrens erhitzt. Wir verwenden mit J. Bodnár in Anlehnung an die Versuche von N. A. Tananaeff und W. D. Ponomarjeff[3]) Zinn und Salzsäure in der Wärme, wodurch erreicht wird, daß das Arsen sich auch neben beliebigen Mengen von Antimon bestimmen läßt und die Reduktion erheblich weniger Zeit beansprucht. Ein großer Vorteil der Verwendung von Zinn liegt auch darin, daß das Zinn aus chemisch reinem Zinnchlorür und Salzsäure durch Reduktion mit Zink vollständig arsenfrei hergestellt werden kann, was bei dem Zinkpulver nicht immer der Fall ist.

Die in unserer, mit J. Bodnár veröffentlichten, oben erwähnten Arbeit mitgeteilten Bestimmungen wurden in dem ursprünglichen Apparat von Gangl und Vázquez Sánchez durchgeführt. Um unsere Methode noch einfacher zu gestalten, versuchten wir auf Anregung und unter Mitwirkung von Herrn Prof. Bodnár, eine möglichst einfache Apparatur zusammenzustellen, deren einzelne Bestandteile in jedem Laboratorium zu finden und leicht zu ersetzen sind. Auf Grund der in verschiedenen Richtungen durchgeführten Vorversuche kamen wir schließlich zu der

[1]) Diese Ztschrft. **115**, 412 (1938 39). — [2]) Diese Ztschrft. **98**, 81 (1934). — [3]) Diese Ztschrft. **101**, 183 (1935).

in der Abb. 10 wiedergegebenen Apparatur. Beibehalten wurde das von Gangl und Vázquez Sánchez empfohlene Zersetzungsrohr aus Bergkrystall[1]), das sich auch bei unseren Untersuchungen in jeder Hinsicht durchaus bewährte. Quarzrohre sind gegenüber den Rohren aus Supremaxglas viel wirtschaftlicher, da man mit einem einzigen Quarzrohr nach unseren Erfahrungen etwa 100 Bestimmungen durchführen kann.

Die Zusammenstellung unserer Apparatur ist aus Abb. 10 klar zu ersehen. Als Entwicklungsgefäß verwenden wir einen 100 *ccm*-Weithals-Erlenmeyerkolben aus Jenaer Glas, den ein grauer Gummistopfen mit drei Bohrungen abschließt. In eine Bohrung kommt der Hahntrichter, am einfachsten zusammengestellt aus einem Hahnrohr, das mit einem kleinen kurzstieligen Trichter durch ein Stück Gummischlauch verbunden ist. Durch die zweite Bohrung geht ein rechtwinklig gebogenes Rohr

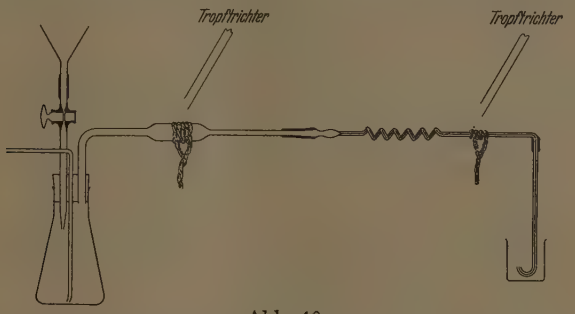


Abb. 10.

mit einem inneren Durchmesser von etwa 2 *mm* hindurch, das zum Einleiten des Wasserstoffgases dient. Dieses Rohr reicht bis auf den Boden des Kolbens. Die dritte Bohrung nimmt den Kühler auf, der aus einer 10 *ccm*-Pipette hergestellt wird. Zu diesem Zweck biegt man den oberen Rohrteil der Pipette rechtwinklig in großem Bogen um. Dieser Rohrteil kommt in die Bohrung des Gummistopfens. Von dem anderen Ende schneidet man so viel ab, daß ein etwa 7 *cm* langer waagerechter Rohrteil übrig bleibt, der mit dem Quarzrohr durch ein Stück Gummischlauch verbunden wird. Der bauchige Teil des Kühlers wird mit einem Wollfaden 5fach umwickelt, und die freien Enden des Fadens werden in ein Becherglas eingeführt. Auf die Umwicklung läßt man während der Ausführung der Bestimmung aus einem Tropftrichter etwa 400 *ccm* kaltes Wasser tropfen. In ähnlicher Weise wird die Stelle des Quarzrohres, an der der Arsenspiegel sich ablagert, gekühlt. Hier kommt man mit ungefähr 100 *ccm* Kühlwasser aus (in der Abbildung sind nur die Enden

[1]) Zu beziehen von der Firma P. Haack, Wien IX/3, Garelligasse 4.

der Stiele der Tropftrichter dargestellt). An das Ende des auf einer Asbestplatte liegenden Quarzrohres ist mit Hilfe von Gummischlauch das als Blasenzähler dienende, in Wasser tauchende Glasrohr mit einem inneren Durchmesser von 1 *mm* angeschlossen.

Wir suchten das Trocknen des Arsenwasserstoffs und das Kondensieren der Wasserdämpfe so einfach wie möglich durchzuführen und die Anwendung eines Rückflußkühlers, wie ihn Gangl und Vázquez Sánchez benutzen, zu vermeiden. Ein Durchleiten des Gases durch wasserfreies Chlorcalcium, gekörntes Kaliumhydroxyd oder konz. Schwefelsäure hat sich nicht bewährt: Immer war eine Wasserablagerung an der gekühlten Stelle des Quarzrohres festzustellen, was die Abscheidung des Arsenspiegels in kleinerem oder größerem Maße verhinderte. Durch die Einschaltung des oben beschriebenen einfachen Kühlers war unser Ziel schließlich erreicht, indem wir auch bei stärkstem Kochen der Lösung vollkommen trockene Spiegel erhalten haben. Zu Beginn des Versuches läßt man das Kühlwasser langsamer tropfen, später, vom Beginn des Kochens an, rascher, so daß im ganzen etwa 400 *ccm* Wasser verbraucht werden. Feuchtigkeit kann außerdem auch in anderer Weise im Quarzrohr entstehen. Wenn der Druck im Kolben abnimmt, strömt die äußere Luft in das Quarzrohr, wobei sich an der Glühstelle der Sauerstoff mit dem Wasserstoff langsam, ohne Explosionserscheinungen, zu Wasser verbindet. Diese Möglichkeit der Wasserbildung kann man aber durch die Anwendung des Blasenzählers vollständig ausschließen. Für die Aufrechterhaltung der nötigen Strömungsgeschwindigkeit wird durch Regelung der Erwärmung des Kolbens bzw. am Ende der Bestimmung durch Zuleitung von Wasserstoffgas Sorge getragen.

Die Arsenbestimmung wird nun mit unserer Apparatur wie folgt durchgeführt. Zunächst werden sämtliche Bestandteile sorgfältig gewaschen und getrocknet. Hierauf trägt man 2 *g* schwammiges Zinn[1]) in den Kolben ein und stellt die Apparatur nach der Abbildung zusammen. Um die Luft aus dem Apparat ganz austreiben zu können, füllt man den Stiel des Hahntrichters unter dem Hahn mit Wasser. Nachher wird die Luft durch Einleiten von Wasserstoff aus dem Apparat vollständig ausgetrieben und in üblicher Weise auf Luftfreiheit geprüft. Inzwischen wird das Kühlwasser am Kühler und am Quarzrohr angestellt. Ist die Luft aus dem Apparat entfernt, so beginnt man die Spirale mit einem Schnittbrenner (Flammenbreite 6—8 *cm*) zu erhitzen. Jetzt stellt man das Einleiten von Gas ab, läßt die Untersuchungslösung durch den Hahntrichter in den Kolben fließen und wäscht den Trichter mit verdünnter Salzsäure nach. Gleich darauf beginnt man den Kolben zu erwärmen.

[1]) Angaben für die Herstellung finden sich bei J. Bodnár, E. Szép und W. Cieleszky, diese Ztschrft. **115**, 412 (1938/39).

Um Gleichmäßigkeit des Erhitzens zu erreichen, bringt man unter dem Kolben in einer Entfernung von etwa $1-1^1/_2$ *cm* auf einem Eisenring ein Asbestdrahtnetz an. Das Erhitzen wird mit kleiner Flamme begonnen und dann so geregelt, daß eine gewisse Gasgeschwindigkeit, bei der die entweichenden Gasblasen noch voneinander zu unterscheiden sind, aufrecht erhalten wird. Bei Steigerung des Erhitzens wird auch das Kühlwasser entsprechend schneller zugetropft. Nach etwa 10—15 Min. beginnt die Lösung zu sieden, und nach etwa 20 Min. läßt die Gasentwicklung trotz stärkeren Erhitzens nach. Jetzt muß der Gasstrom durch Zuleiten von Wasserstoff entsprechend verstärkt werden. Nach 10 Min. langem Einleiten von Wasserstoff ist der Versuch beendet. Man stellt die beiden Brenner ab und läßt das Zersetzungsrohr im Wasserstoffstrom erkalten. Das Kühlwasser stellt man erst nach dem Erkalten des Quarzrohres ab.

Tabelle I.

Arsenbestimmungen in Abwesenheit von Antimon.

Nr.	Vorgelegt Arsen	Gefunden Arsen	Differenz			
					im Mittel	
	γ	γ	γ	%	γ	%
1	3	3,02	+ 0,02			
2	5	5,08	+ 0,08	+ 1,6		
3	5	4,96	— 0,04	— 0,8	0	0
4	5	4,96	— 0,04	— 0,8		
5	10	9,82	— 0,18	— 1,8		
6	10	9,76	— 0,24	— 2,4	— 0,24	— 2,4
7	10	9,70	— 0,30	— 3,0		
8	15	14,42	— 0,58	— 3,9		
9	15	14,36	— 0,64	— 4,3	— 0,68	— 4,6
10	15	14,18	— 0,82	— 5,5		
11	20	19,84	— 0,16	— 0,8		
12	20	19,80	— 0,20	— 1,0	— 0,25	— 1,3
13	20	19,60	— 0,40	— 2,0		
14	30	28,70	— 1,30	— 4,3		
15	30	28,70	— 1,30	— 4,3	— 1,44	— 4,8
16	30	28,28	— 1,72	— 5,7		
17	50	48,16	— 1,84	— 3,7		
18	50	47,26	— 2,74	— 5,5	— 2,62	— 5,3
19	50	46,72	— 3,28	— 6,6		

Die Versuchsdauer beträgt bei 15—20 *ccm* 10—12%ige Salzsäure enthaltender Prüflösung ungefähr eine halbe Stunde. Die Salzsäurekonzentration läßt sich auf etwa 18%, das Volumen der Versuchslösung auf etwa 30—35 *ccm* erhöhen; in diesen Fällen dauert der Versuch entsprechend länger.

Die Titrierung des Arsenspiegels erfolgt nach der Vorschrift von Gangl und Vázquez Sánchez unter Verwendung des von ihnen angegebenen Titrationskölbchens. Der Arsenspiegel wird in Jodmonochlorid gelöst und das freigemachte Jod mit einer 0,001 m-Kaliumjodatlösung titriert (1 *ccm* entspricht 60 γ As). Vom Titrationswert wird das Ergebnis eines gleichzeitig angestellten Blindversuches in Abzug gebracht.

Die Brauchbarkeit unserer einfachen Apparatur beweisen die beiden Tabellen, in denen einige Ergebnisse unserer zahlreichen Arsenbestimmungen in Abwesenheit und in Anwesenheit von Antimon mitgeteilt werden.

Tabelle II.

Arsenbestimmungen in Anwesenheit von Antimon.

Nr.	Vorgelegt Antimon γ	Vorgelegt Arsen γ	Gefunden Arsen γ	Differenz	
				γ	%
1	100	5	5,02	+ 0,02	+ 0,4
2	100	10	9,80	— 0,20	— 2,0
3	100	15	14,66	— 0,34	— 2,1
4	100	20	19,76	— 0,24	— 1,2
5	100	30	28,82	— 1,18	— 3,9
6	100	50	48,38	— 1,62	— 3,2

Die Daten der beiden Tabellen zeigen, daß die Bestimmungen mit unserer äußerst einfachen Apparatur ebenso genaue und verläßliche Resultate liefern, wie man sie mit dem Apparat von Gangl und Vázquez Sánchez erhält. Bisher wurde noch keine Apparatur ähnlicher Form zur quantitativen Bestimmung kleinster Arsenmengen auch in Gegenwart von Antimon beschrieben.

Zusammenfassung.

Wir haben auf Grund des von uns zusammen mit Bodnár zur titrimetrischen Bestimmung sehr kleiner Arsenmengen, auch bei Gegenwart von Antimon, ausgearbeiteten Verfahrens eine äußerst einfache Apparatur konstruiert, mit der sehr kleine Arsenmengen, auch neben Antimon, ebenso genau bestimmt werden können wie mit dem komplizierteren Apparat nach Gangl und Vázquez Sánchez.

Beitrag zur Frage nach dem Zurückhalten von Alkalien durch die Metallhydroxyde der Chromgruppe.

Von

P. N. Raikow.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Sofia.

[Eingegangen am 2. Dezember 1938.]

In meiner ersten Mitteilung über das Zurückhalten von Alkalien durch die Metallhydroxyde der Chromgruppe[1]) ist nachgewiesen worden, daß bei der Fällung dieser Metallhydroxyde mit Ammoniak das zurückgehaltene Ammoniak chemisch mit dem teilweise anhydrierten Metallhydroxyd verbunden ist.

Aus Mangel an passenden Reagenzien für die Alkalien wurde damals die Fällung der Metallhydroxyde mit Ammoniak vorgenommen, zu dessen Erkennung die Neßlersche Lösung ein empfindliches Reagens darstellt.

Am Schluß meiner ersten Mitteilung schrieb ich folgendes: „Da die Alkalihydroxyde viel stärkere Basen sind als Ammoniak, so ist es mehr als wahrscheinlich, daß auch die Alkalimetalle auf dieselbe Weise wie das Ammoniak (als Alkalimetall-Hydroxyde) durch die Metallhydroxyde der Chromgruppe chemisch zurückgehalten werden".

In der letzten Zeit gelang es mir, diesen logischen Schluß aus den Ergebnissen meiner damaligen Untersuchungen auch experimentell zu bestätigen, worüber ich nachstehend kurz berichten will:

Wenn z. B. Chrom mit Natronlauge als Chromihydroxyd gefällt wird, so kann, wenn das Natrium chemisch mit teilweise anhydriertem Chromihydroxyd gebunden wird, die entstehende schwer lösliche Verbindung folgende allgemeine Formel haben: $HO\text{-}Cr_2O_2(Cr_2O_3)n\text{-}ONa$.

Da das Anion dieses Salzes schwächer ist als dasjenige des Ammoniumchlorids, so wird unter günstigen Bedingungen zwischen den beiden Salzen folgende Austauschreaktion stattfinden:

$$HO\text{-}Cr_2O_2(Cr_2O_3)n\text{-}ONa + NH_4Cl = HO\text{-}Cr_2O_2(Cr_2O_3)n\text{-}ONH_4 + NaCl,$$

wobei an Stelle der Natriumverbindung die entsprechende Ammoniumverbindung entstehen wird.

Nach der Entfernung des gebildeten Natriumchlorids und des unverändert gebliebenen Ammoniumchlorids durch Waschen kann das Chromihydroxyd mit Neßlerscher Lösung auf einen Gehalt an unlöslicher Ammonium-Chromihydroxydverbindung geprüft werden.

Derartige Versuche wurden auf folgende Weise angestellt:

Eine Lösung von 2 *g* Chromisulfat in 200 *ccm* Wasser wurde unter Kochen mit überschüssiger Natronlauge versetzt, die Lösung eine halbe

[1]) Diese Ztschrft. **111**, 179 (1938).

Stunde gekocht und dann heiß filtriert. Das Chromihydroxyd wurde an der Pumpe mit heißem Wasser gewaschen, bis im Filtrat mit Bariumchlorid kein Sulfat-Ion mehr nachweisbar war und es gegen Phenolphthalein neutral reagierte. Sicherheitshalber wurde das Waschen noch mehrere Male wiederholt. Darauf wurde das Chromihydroxyd in einer Porzellanschale mit 200 *ccm* Wasser aufgekocht, mit 1 *g* Ammoniumchlorid versetzt und ohne weiteres Erwärmen zu langsamer Abkühlung bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Das erhaltene Gemisch wurde filtriert und mit kaltem Wasser gewaschen, bis im Filtrat mit Silbernitrat kein Chlor-Ion mehr nachweisbar war. Es hat sich dabei herausgestellt, daß nach dem Verschwinden des Chlor-Ions und des Ammoniaks die Filtrate fortwährend Spuren von Ammoniak enthielten, das mit Neßlerscher Lösung eine schwache blaßgelbe Färbung lieferte, deren Intensität durch weiteres Waschen sich nicht sichtbar änderte. Als darauf das Waschen statt mit kaltem mit heißem Wasser vorgenommen wurde, enthielt das Filtrat wieder kein Chlor-Ion, aber mit der Neßlerschen Lösung bildete es einen bedeutenden ziegelsteinfarbigen Niederschlag, der charakteristisch für Ammoniak ist.

Als das ausgewaschene Chromihydroxyd in der früher beschriebenen Weise mit Kohlendioxyd behandelt und dann filtriert wurde, enthielt das Filtrat wieder kein Chlor-Ion; es lieferte aber mit Neßlerscher Lösung eine ziemlich starke ziegelsteinfarbige Trübung.

Aus den erhaltenen Ergebnissen dieser Versuche folgt, daß bei dem Niederschlagen des Chroms als Chromihydroxyd mit Natronlauge das zurückgehaltene Natrium ebenso chemisch mit teilweise anhydriertem Chromihydroxyd gebunden wird, wie — nach meinen früheren Untersuchungen — das Ammoniak, wenn es als Fällungsmittel für die Metallhydroxyde der Chromgruppe benutzt wird.

Neue Methode zur Prüfung des Honigs auf Stärkesirup.

Von

P. N. Raikow.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Sofia.

[Eingegangen am 4. Februar 1939.]

Die Methode gründet sich auf das ungleiche Verhalten des Honigs einerseits und der Stärkedextrin enthaltenden Körper (Stärkesirup usw.) andererseits gegen absolute Essigsäure. Der Honig läßt sich nämlich mit Essigsäure in jedem Mengenverhältnis ganz klar und unabhängig von der Temperatur mischen, während die Löslichkeit des Stärkesirups in Essigsäure in strenger Abhängigkeit sowohl von dem Verhältnis Säure: Stärkesirup als auch von der Temperatur steht. Es bildet sich nämlich zwischen gewissen Temperaturgrenzen und Mengenverhältnis-

grenzen eine völlig klare Lösung, während außerhalb derselben die Lösung durch Abscheidung von Dextrin milchig getrübt wird, das sich unter Umständen als weißer Niederschlag niedersetzt.

Bei der Untersuchung der Löslichkeit des Stärkesirups in absoluter Essigsäure (Eisessig) wurden folgende Ergebnisse erhalten: 1 *g* Stärkesirup löst sich bei gewöhnlicher Temperatur klar höchstens in 2 *ccm* Essigsäure, während bei größeren Mengen davon die Lösung sich milchig zu trüben beginnt. Die Trübung wächst mit der Menge des Stärkesirups und von einer gewissen Grenze ab scheidet sich das Dextrin als weißer Niederschlag aus. Die Löslichkeit des Stärkedextrins in Essigsäure steigt mit der Temperatur; daher entsteht bei höherer Temperatur bei der gleichen Menge Stärkesirup eine Trübung erst bei entsprechend größeren Mengen Säure. So erfordert z. B. bei 100° 1 *g* Stärkesirup zur Trübungsbildung mindestens 5 *ccm* Eisessig.

Wie man dieses Verhalten des Stärkesirups zu Essigsäure zur Prüfung des Honigs auf seine Verfälschung mit Stärkesirup ausnutzen kann, läßt sich am einfachsten durch folgende Versuchsbeispiele mit Gemischen aus reinem Honig und Stärkesirup veranschaulichen. Die Versuche selbst wurden auf folgende Weise ausgeführt:

Bestimmte Mengen Honig und Stärkesirup werden in einem etwa 15 *mm* breiten Reagensglas genau abgewogen und einige Minuten lang in ein kochendes Wasserbad gestellt; nach gutem Vermischen des Honigs mit dem Stärkesirup wird das Gemisch unter der Wasserleitung oder langsamer an der Luft ruhig erkalten gelassen. Das kalte Gemisch wird mit 1 *ccm* Essigsäure vorsichtig versetzt; dabei bildet sich eine scharf abgegrenzte obere Schicht, und es wird dann beobachtet, welche Veränderungen in ihr vor sich gehen — ob darin sogleich oder nach einiger Zeit eine schwache oder stärkere weiße Trübung entsteht, und ob sich dabei auch ein weißer Niederschlag bildet.

Im folgenden sollen einige dieser Versuche kurz beschrieben werden:

1. Frischer Honig, ebenso auch solcher nach bedeutender Caramelisierung durch langes Erwärmen im kochenden Wasserbad, bildeten in der Essigsäureschicht (in dem Reagensglas) auch nach langem Stehen weder eine Trübung noch eine andere sichtbare Veränderung.

2. Ein 50%iges Gemisch aus je 3 *g* Honig und Stärkesirup bildete nach Zufügen der Essigsäure sofort eine stark milchige Trübung und einen starken Niederschlag, der nach leichtem Schwenken des Reagensglases zum Teil fest an seiner Wand anklebte. Die Honigschicht blieb dabei scharf von der Säure abgegrenzt ohne irgend eine sichtbare Veränderung. Durch Eintauchen des Reagensglases in ein kochendes Wasserbad wurde der Niederschlag samt der Trübung bald ganz aufgelöst und die Säureschicht wurde farblos und wasserklar. Durch Abkühlen des Gemisches trat die Trübung wieder auf, der Niederschlag aber nur zum Teil.

3. Bei einem 20%igen Gemisch aus 4 *g* Honig und 1 *g* Stärkesirup bildete sich nach Zufügen von 1 *ccm* Essigsäure sofort eine starke weiße Trübung und ein ganz schwacher Niederschlag. Ins Wasserbad gestellt, verschwand die Trübung in kurzer Zeit, um beim Abkühlen von neuem zu entstehen.

4. Bei einem 15% Stärkesirup enthaltendem Gemisch — 4,25 *g* Honig und 0,75 *g* Stärkesirup — bildete sich die Weißtrübung sogleich, aber ein Niederschlag war nicht mehr festzustellen. Die Trübung war fast so stark, wie bei dem 20%igen Gemisch und verhielt sich in der Wärme wie jenes.

5. Enthielt der Honig 10% Stärkesirup — 4,5 *g* Honig und 0,5 *g* Stärkesirup —, so bildete sich die Trübung allmählich, und die Säureschicht wurde im Laufe von einigen Minuten ohne Bildung eines Niederschlags fast halbdurchsichtig. Beim Stehen verstärkte sich die Trübung bedeutend. Im Wasserbad verschwand sie schnell, um sich bei der Abkühlung von neuem zu bilden.

6. Ein 5% Stärkesirup enthaltendes Gemisch bildete die Trübung etwas langsamer wie bei dem letzten Versuch, doch wurde sie im Laufe von mehreren Minuten ziemlich stark. Die Trübung verstärkte sich beim Stehen.

7. Eine Probe Honig mit 2% Stärkesirup — 4,9 *g* Honig und 0,1 *g* Stärkesirup — bildete eine schwache, aber ganz deutliche Trübung erst nach einigen Minuten.

8. Honig mit 1% Stärkesirup bildete allmählich eine ganz schwache Trübung, die aber genügend war, um die Anwesenheit des Stärkesirups im Honig anzuzeigen.

Wenn man die Reagensgläser mit den auf die obige Weise untersuchten Gemischen aus Honig und Stärkesirup 24 Stdn. sich selbst überläßt, so verschwindet allmählich die weiße Trübung in ihnen vollständig, und die Säureschichten werden farblos und wasserklar. Wenn man jetzt in die Reagensgläser vorsichtig je 0,5 *ccm* Essigsäure gibt, so bildet sich in dem oberen Teil der Säureschichten eine starke oder schwache milchige Trübung, die den Trübungen entspricht, die sich bei der Anfangsprüfung der einzelnen Gemische bildeten. Infolgedessen entstehen in jedem Reagensglas drei Schichten: die oberste weiße, die mittlere farblose und die unterste, die das unveränderte Honiggemisch enthält. Interessant ist es, daß die Trübungen in den Gemischen mit wenigen Prozenten Stärkesirup jetzt etwas stärker sind, als bei der erstên Prüfung, so daß 1% Stärkesirup im Gemisch sicherer nachgewiesen wird, als bei der direkten Prüfung des Gemisches mit Essigsäure.

Nach dem bisher Gesagten läßt sich die Prüfung des Honigs auf Stärkesirup auf folgende einfache Weise ausführen: Man bringt etwa

4—5 *g* des Honigs in ein mittelgroßes Reagensglas, schichtet darauf vorsichtig etwa 1 *ccm* wasserfreie Essigsäure und beobachtet, ob sich in der Säureschicht sofort oder nach einiger Zeit eine weiße Trübung bildet: bei Abwesenheit von jeder Trübung ist der Honig frei von Stärkesirup. Im entgegengesetzten Fall läßt sich entsprechend der Stärke der gebildeten Trübung auch ein Urteil über den ungefähren Umfang der Fälschung des Honigs mit Stärkesirup bilden.

Eine Mitteilung über neue Beobachtungen in der Ausführung der oben beschriebenen Reaktion zum Nachweis von Stärkesirup und über ihre weitere Anwendung erfolgt nächstens.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Klockmann. P. Haas.

Potentiometrie. Im Anschluß an frühere Berichte[1]) seien einige weitere Arbeiten der letzten Jahre nachgetragen.

Calcium-Ionen-Konzentrationen bestimmt H. J. C. Tendeloo[2]) mittels einer Calciumfluorid-Elektrode, die in der folgenden Schaltung benutzt wird:

Ag, AgCl | $CaCl_2$ 0,05 m | CaF_2 | $Ca(NO_3)_2$ | KCl gesättigt | KCl 0,1 n | Hg_2Cl_2, Hg.

Die Potentialwerte dieser Kette für verschiedene Calciumnitratkonzentrationen liegen, in mVolt gegen $p_{Ca} = -\log c_{Ca}$ aufgetragen, bis herunter zu etwa 10^{-4} n-Konzentration auf einer Geraden[3]). Diese „Eichgerade" dient zur Auswertung der eigentlichen Bestimmung. Das Verfahren liefert jedoch wegen der Eigenlöslichkeit des Calciumfluorids nur bei Calciumkonzentrationen über 0,001 n brauchbare Werte. Die *Herstellung* der Calciumfluorid-Elektrode erfolgt in der Weise, daß man von einem der leicht erhältlichen gut ausgebildeten Calciumfluoridkrystalle ein dünnes Plättchen absprengt, mit Siegellack auf einem Glasrohr aufklebt und dünn schleift, wobei vor allem zu beachten ist, daß keine Löcher oder Risse entstehen. Zur Kontrolle wird das Rohr 24 Stdn. lang mit dem offenen Ende in Wasser gestellt, das während dieser Zeit im Rohr nicht hochsteigen darf. Die so geprüfte Elektrode wird mit 0,05 m-Calciumchloridlösung gefüllt; in diese (vgl. das obige Schaltschema) wird ein elektrolytisch mit Silber und anodisch oberflächlich mit Silberchlorid überzogener Platindraht getaucht.

---

[1]) Vgl. auch diese Ztschrft. **103**, 199 (1935); **106**, 45, 238 (1936); **107**, 424 (1936); **108**, 339 (1937); **109**, 110 (1937); **114**, 220 (1938); **115**, 37 (1938). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **113**, 333 (1936). — [3]) Als Anhalt sei erwähnt, daß sich bei einem Beispiel des Verfassers die Potentialänderung je Zehnerpotenz Konzentrationsunterschied auf etwa 14 mVolt beläuft.

A. L. Saidess[1]) beobachtet bei der potentiometrischen Titration von EisenIII-salzen mit Lauge einen Potentialsprung, der je Atom Eisen bei 2,6 bis 2,7 Äquivalenten Alkali liegt.

I. M. Kolthoff und J. J. Lingane[2]) prüfen auf potentiometrischem Wege die Genauigkeit der Rhodanidtitration mit QuecksilberII-salz. Bei einer Reihe von Bestimmungen wird die Rhodanidlösung, deren Gehalt genau bekannt ist, um durchschnittlich 0,05% zu schwach gefunden, wenn Rhodanid mit Quecksilber (verwendet: QuecksilberII-nitrat) gefällt wird, dagegen um 0,03% zu stark, wenn die Fällung in umgekehrter Richtung erfolgt. Obwohl die Abweichungen bei weitem innerhalb der üblichen Analysengenauigkeit liegen, übersteigen sie doch merklich die hier mögliche maximale Fehlerbreite der Messungen ($< 0{,}01\%$). Die Differenzen dürften auf geringfügige Nebenreaktionen zurückzuführen sein, wofür auch die Nachweisbarkeit von Ammonium-Ion am Ende der Titration bei Verwendung sicher ammoniumfreier Reagenzien spricht. Der Potentialsprung am Äquivalenzpunkt ist bei 0^0 um etwa das 2,5fache steiler als bei Zimmertemperatur (23^0), so daß nach Möglichkeit eine niedrige Titriertemperatur eingehalten werden sollte. Die Titration des Quecksilbers mit Rhodanid kann auch nach Volhard mit EisenIII-ammoniumsulfat als Indikator durchgeführt werden. Die Versuche ergeben gegenüber den potentiometrischen Bestimmungen eine Endpunktsverzögerung im Sinne einer Wirkungsabnahme des Rhodanids um 0,02%. Im Hinblick auf die vermuteten Nebenreaktionen ist bei genauesten Messungen von der Anwendung des Rhodanids als Urtitersubstanz in der Mercurimetrie abzuraten. Es kann jedoch als wertvolle Standardsubstanz bei allen denjenigen Bestimmungen Verwendung finden, bei denen eine größere Genauigkeit als $\pm 0{,}05\%$ nicht erforderlich ist. Bezüglich einer zweckmäßigen Reinigung des Rhodanids sei auf ausführliche Angaben derselben Verfasser an anderer Stelle[3]) verwiesen.

Bei der quantitativen Analyse von Neusilber, Nickelin, Konstantan, Saxoniametall und Legierungen ähnlicher Zusammensetzung machen W. Hiltner und Luzia Seidel[4]) ebenfalls nach Möglichkeit von potentiometrischen Verfahren Gebrauch. Es wird eine Vorschrift angegeben, bei der das Kupfer und das Blei aus der salpetersauren Lösung der Probe in Gegenwart von Harnstoff elektrolytisch abgeschieden werden. Zink, Nickel und zweckmäßig auch Mangan werden potentiometrisch ermittelt, und zwar die beiden ersten Metalle in der Lösung, die nach der Elektrolyse zurückbleibt. Mangan, das sich zum Teil als Mangandioxyd an der Anode abscheidet, bestimmt man in einer besonderen Einwage. Die potentiometrische Bestimmung von Nickel bzw. Zink erfolgt nach dem Kaliumcyanid- bzw. Natriumsulfidverfahren[5]). Eisen, das die potentiometrische Zinkbestimmung mittels Sulfids stört, wird zuvor nach dem Acetatverfahren aus der Lösung abgeschieden. Das

[1]) Zentr. wiss. Forsch.-Inst. Leder-Ind. (russ.) 1934, S. 107; durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4471 (1936). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 2377 (1935). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 2126 (1935). — [4]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. **143**, 94 (1935). — [5]) W. Hiltner und W. Grundmann, Ztschrft. f. anorg. Chem. **218**, 1 (1934).

Mangan kann mit guter Genauigkeit nach dem Silber-Persulfat-Verfahren bestimmt werden, das in etwas abgeänderter Form auch für potentiometrische Manganbestimmungen im Stahl[1]) Anwendung findet. Die Originalarbeit enthält abschließend eine ausführliche Arbeitsvorschrift mit genauen Mengen- und Konzentrationsangaben (auf die bezüglich der Einzelheiten der Methode verwiesen sei).

Mercaptane können nach M. W. Tamele und L. B. Ryland[2]) in alkoholischer Natriumacetatlösung mit isopropylalkoholischer Silbernitratlösung unter Verwendung einer Silberelektrode potentiometrisch titriert werden. Als Silberelektrode wird ein etwa 2 *mm* starker polierter Draht vorgeschlagen, als Gegenelektrode verwenden die Verfasser die gewöhnliche Kalomelelektrode. Die Mercaptanprobe wird in 50 *ccm* einer 0,1 n-Lösung von Natriumacetat in 96%igem (auch mit Benzol oder Gasolin denaturiertem) Alkohol gelöst. Die anzuwendende Menge der Probe muß sich notwendigerweise nach der Löslichkeit in der alkoholischen Acetatlösung richten. Als Anhalt diene, daß der Silberverbrauch tunlichst etwa 10—15 *ccm* 0,01 n-Lösung betragen sollte. Der Endpunkt der Titration, bei der sich schwerlösliche Silbermercaptide bilden, wird durch einen entsprechend steilen Potentialsprung angezeigt. Da die Löslichkeit der Reaktionsprodukte etwa mit der des Silberjodids übereinstimmt, ist die Gegenwart der zahlreichen Stoffe, die leichter lösliche Silbersalze bilden, auf die Titration ohne Einfluß. Die Originalarbeit führt außerdem eine Reihe, zum Teil auch schwefelhaltiger, organischer Verbindungen auf, die bis zu einer bestimmten, im einzelnen angegebenen Grenzkonzentration ebenfalls keinen Einfluß auf die Titration ausüben. Das gleiche gilt für Peroxyde, die häufig in Petroleumprodukten vorkommen, für die das vorliegende Mercaptan-Bestimmungsverfahren in erster Linie gedacht ist. Dagegen stören Schwefelwasserstoff und freier Schwefel. Ausführliche Belegzahlen und Titrationskurven finden sich in der Originalarbeit. Über die *Herstellung* der erforderlichen *isopropylalkoholischen Reagenslösung* sei kurz das Folgende gesagt: In 1 *l* Isopropylalkohol von handelsüblicher Reinheit werden 0,5 *g* Silbernitrat gelöst; die Lösung setzt man in einer hellen Flasche mehrere Stunden lang dem direkten Sonnenlicht aus. Der Alkohol wird vom ausgeschiedenen Silber abgegossen, der Silbernitratüberschuß durch Natriumchlorid gefällt und der Alkohol abdestilliert. Das Destillat enthält etwa 9% Wasser; es kann unmittelbar zum Ansetzen einer 0,1 n-Silbernitrat-Stammlösung verwendet werden. Diese ist, im Dunkeln aufbewahrt, monatelang haltbar. Durch Verdünnen stellt man aus ihr die 0,01 n-Gebrauchslösung her, die sich bei sachgemäßer Aufbewahrung immerhin mehrere Wochen lang hält. Die Notwendigkeit, Isopropyl- statt Äthylalkohol zu verwenden, ergibt sich aus der unerwünschten Eigenschaft des letzteren, langsam Acetaldehyd zu bilden, der zu einer Silberabscheidung führt. Auch das hier für den Isopropylalkohol angegebene Reinigungsverfahren dient dem Zweck, den Alkohol zunächst von Aldehyd zu befreien.

R. Klockmann.

[1]) W. Hiltner und C. Marwan diese Ztschrft. **91**, 401 (1933). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 16 (1936).

Mikrochemische Apparate und Laboratoriumsbehelfe. Einen Mikrowaagenraum im Kohlenforschungslaboratorium des Carnegie-Institutes für Technologie (Pittsburgh) beschreibt W. R. Kirner[1]). Die Mikrowaagen sind in einer besonderen, in den Laboratoriumsraum eingebauten, staub- und erschütterungsfreien Kammer aufgestellt, für deren Beleuchtung, Temperatur- und Feuchtigkeitsregelung besondere Maßnahmen getroffen wurden. Die Abmessungen der eigentlichen Wägekammer betragen $3{,}05 \times 1{,}83 \times 3{,}36\ m$. Eine Lang- und eine Schmalseite bestehen aus festen Betonwänden, während die anderen beiden Seiten aus Eisenkonstruktion mit Glasfenstern erbaut sind und je eine kleine, selbstschließende Tür enthalten. Zwei Waagen stehen nahe der Betonseitenwand auf einem Tisch mit 2,5 *cm* starker Transiteplatte und Beinen aus Gasröhren, die abseits der Wände auf dem Boden ruhen. Eine dritte Waage ist nahe der Betonstirnwand ebenso aufgestellt. Jede Waagentischplatte ist mit einem verglasten Stahlgehäuse vollkommen überdeckt. Die vordere Glasschiebetür ist erschütterungsfrei verschiebbar. Neben den Waagen steht je ein Tischchen für die Hilfsgeräte.

Entstaubung. Eine kleine, elektrisch betriebene Lüftungsklappe ist am Ende der Kammer knapp unter der Decke angebracht. Die aus dem Laboratorium durch die Klappe in die Kammer eintretende Luft streicht durch ein zylindrisches, alle 6 Monate erneuertes Filter von 45 *cm* Länge und 25 *cm* ∅ ; es ist mit mehreren durch Drahtnetzeinlagen voneinander getrennten Watteschichten gefüllt.

Die Erschütterungsdämpfung wird nach H. C. Howard[2]) durch Anbringen von je vier tetraedrisch angeordneten, stark belasteten Gummikugeln unter je einer Ecke der Mikrowaage bewirkt (Abb. 11, S. 47). Die Kugeln sind übliche „Handbälle", das Belastungsgewicht besteht aus zwei 1,9 *cm* dicken Bleiplatten C, die durch eine 1,25 *cm* dicke Gummischwammschicht D voneinander getrennt sind. Abb. 12 (S. 47) zeigt den Holzkasten, der das Unterlagesystem umgibt. Die Kugelgruppen können entweder in einem kreisförmigen Loch ruhen (Abb. 12, S. 47) oder in einem dreieckigen mit abgerundeten Ecken. Der Kasten ist so bemessen, daß die Filzmatte B gerade den oberen Rand der rechtwinkligen Öffnung der aufgeschraubten Kastendecke allseits berührt. Auf dem Filz liegt eine 0,6 *cm* dicke Tafelglasplatte A, auf der die Sockel der Waagenfüße mit Krönigschem Glaskitt befestigt sind. Wenn der obere Rand von B die Kanten des Kastenausschnittes nicht mehr berührt, was gewöhnlich nach etwa 6 Monaten eintritt, so sind die Kugeln auszuwechseln. Die Waage ist zeitweise zu prüfen, ob sie waagerecht steht. Die hölzernen Querleisten (Abb. 12, S. 47) dienen dazu, daß die Waage nicht zu tief fällt, wenn eine der Kugeln zusammenbrechen sollte.

Beleuchtung. Man stellt eine große, mit destilliertem Wasser 10 *cm* hoch gefüllte Krystallisierschale auf das äußere Waagengehäuse und bringt eine sorgfältig über der Waage zentrierte 100 Watt-Lampe

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 300 (1937). — [2]) Ind. Eng. Chem. **13**, 231 (1921).

mit Schirm genau über dem Rand dieser Schale an. Die Lampe befindet sich ungefähr 37,5 *cm* über dem oberen Rand der Waage. Zum Schutz vor Bruch ist die obere Platte des Außengehäuses aus Drahtglas hergestellt.

Feuchtigkeit. Beträgt die relative Luftfeuchtigkeit (die täglich abzulesen ist) über 50%, so treten, wie Kirner unabhängig von anderen Verfassern beobachtet hat, keine Wägeschwierigkeiten durch Reibungselektrizität auf. Dieser Zustand läßt sich im Sommer leicht herstellen. Im Winter wird die Feuchtigkeit sowohl durch das aus den wärmeabsorbierenden Krystallisierschalen verdunstende Wasser als auch durch ein elektrisch geheiztes Wasserbad auf über 50% gehalten.

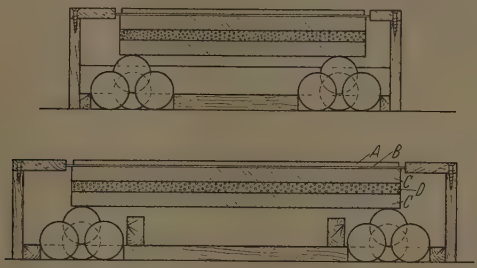


Abb. 11.

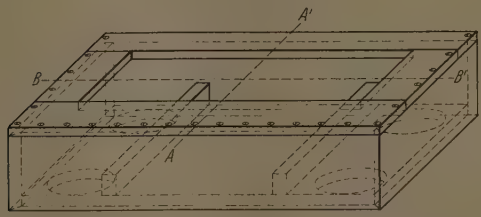


Abb. 12.

Abb. 11 zeigt Schnitte durch die in Abb. 12 dargestellte Wägevorrichtung. Bei Abb. 11 oben ist der Schnitt in Richtung A A', bei Abb. 11 unten in Richtung B B' gelegt.

Temperatur. Das Laboratorium, das den Wägeraum umgibt, wird im Winter durch einen an der Zimmerdecke aufgehängten Gasheizkörper, der durch einen elektrisch geregelten Thermostaten gesteuert wird, auf ungefähr konstanter Temperatur erhalten, insbesondere während der Nacht. Untertags wird die Laboratoriumstemperatur durch Regelung des Heizkörpers der Dampfheizung ungefähr konstant erhalten. Die Temperatur der Wägekammer wird durch einen handregulierten elektrischen Heizkörper konstant auf 24—25° erhalten.

F. Breuer[1]) gibt Maßnahmen zu dem Zweck an, um auf Mikrowaagen, die gegen Temperaturänderungen hochempfindlich

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 354 (1937).

sind, Wägungen auf $+1\,\gamma$ (?) genau auszuführen: Zwischen den Wägungen hält man die Seitenfenster des eigentlichen Waagengehäuses offen und schiebt das leicht gleitende Vorderfenster des äußeren Schutzgehäuses nur 2—3 *cm* hoch. 5 Min. nach dem Auflegen der Gewichte usw. werden alle Fenster geschlossen. Der Balken ist von den Schalen durch ein Aluminiumblech getrennt, während der Waagenboden mit Kupferblech bedeckt ist. Reiterträger und Arretierhebel sind auf 20 *cm* verlängert. Die Gewichte und die zu wägenden Gegenstände werden je mit einer 24 *cm* langen gewöhnlichen Tiegelzange angefaßt, an deren Spitzen eine Elfenbeinspitzenpinzette befestigt ist. Die Auflegegabel für die Absorptionsapparate ist so lang, daß die Hände ein gutes Stück außerhalb des Waagengehäuses bleiben.

Die Grundlagen der Mikrowägetechnik untersucht H. Sternberg[1]). Da ein Wägezimmer meist nicht so genau temperaturkonstant erhalten werden kann, daß Mikrowägungen auf $\pm 3\,\gamma$ genau reproduziert werden können, versucht Sternberg, die Wägetechnik so zu vervollkommnen, daß die Genauigkeit der Mikrowaage voll ausgenutzt werden kann. Im besonderen Fall der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung kann eine richtige Wägung in einem weniger temperaturkonstanten Raum durch Verwendung geschlossener Absorptionsapparate[2]) und eines Kontrollrohrs[2]) ausgeführt werden. Sternberg vervollständigt nun die Untersuchungen von A. Friedrich und H. Sternberg[3]) über die Komponenten, aus denen sich die Gewichtsänderungen des Kontrollrohrs zusammensetzen: 1. Nullpunktsänderung. Auf Grund einer im Original näher ausgeführten Berechnung, welche die Nullpunktsänderung der belasteten und der unbelasteten Waage miteinander in Beziehung setzt, ergibt sich, daß es das Beste ist, mit einem gleich schweren Körper eine Kontrollwägung auszuführen, durch die man die Nullpunktsänderung im belasteten Zustand auf wenige Gamma genau erhält. Es werden auch Versuche über Nullpunktsänderungen im belasteten und im unbelasteten Zustand angestellt. — Bei der Wägung von Glasapparaten, die gegen eine Tara von höherer Dichte austariert sind, tritt eine weitere Fehlerquelle auf: In einem Wägezimmer von unkonstanter Temperatur[4]) bleibt die Temperatur der gläsernen Grundplatte der Waage gegen die Lufttemperatur im Waagengehäuse immer zurück. Die durch diese Unterschiede erzeugten Luftströmungen führen bei belasteter Waage zu Nullpunktsänderungen. 2. Luftfeuchtigkeit. Bei Steigerung der relativen Luftfeuchtigkeit nimmt das Gewicht der Absorptionsapparate unter sonst konstanten Bedingungen ab. Das erklärt sich dadurch, daß das Taraschrot bei Erhöhung der Feuchtigkeit Wasser aus der Luft aufnimmt, wodurch ein Gewichtsverlust der Absorptionsapparate vorgetäuscht wird. Die „Wasserhaut" beeinflußt die Wägung der Absorptionsgefäße, wenigstens von solchen aus Thüringer Glas, nicht meßbar. Es wird auch

[1]) Mikrochemie **22**, 187 (1937). — [2]) A. Friedrich, vgl. diese Ztschrft. **110**, 292 (1937). — [3]) Mikrochemie, Molischfestschrift, S. 118 (1936); vgl. diese Ztschrft. **114**, 140 (1938). — [4]) Siehe auch E. Schwarz-Bergkampf, diese Ztschrft. **69**, 321 (1926).

eine Erklärung für die scheinbare Gewichtszunahme der Absorptionsapparate nach dem Abwischen gegeben. 3. Die elektrostatische Aufladung durch das Abwischen beeinflußt die Gewichtskonstanz oft stark. Die Absorptionsapparate werden am besten dadurch entladen, daß man sie nach dem Abwischen mit dem Lederlappen an dem einen Ansatzröhrchen hält und durch eine eben entleuchtete Bunsenflamme zieht. Man faßt den entladenen Teil des Apparates mit der Kornzange, zieht den übrigen Teil $^1/_2$ Sek. lang durch die Flamme und legt den Apparat auf das Gestell. Der Apparat darf nun weder mit der Hand noch mit dem Lederlappen berührt werden. Man stellt die völlige Entladung des Apparates dadurch fest, daß man ihn einem erbsengroßen, trockenen Holundermarkkügelchen nähert, das an einem rund 15 *cm* langen Wollfaden hängt[1]). 4. Auftrieb. Da bei der Wägung die Temperatur im Waagengehäuse infolge der Erwärmung durch den Beobachter meistens um $0{,}3^0$ (in äußersten Fällen über 1^0) steigt, kann dadurch eine Inkonstanz der Waage oder der Apparate vorgetäuscht werden. Bei einem Gewicht von rund 10 *g* und einer Dichte von 1,6 müssen Absorptionsgefäße und Tara in ihrer Dichte ungefähr innerhalb 10% übereinstimmen, falls eine Temperaturänderung von 1^0 das Gewicht um höchstens 2 γ ändern soll. Die Absorptionsapparate untereinander und die Taragefäße untereinander müssen in ihrer Dichte etwa auf 10% übereinstimmen, damit die Korrekturen des Kontrollrohres angebracht werden können, ohne daß der Fehler größer wird als $2\,\gamma/1^0$. Um eine stärkere Verstaubung zu vermeiden, benutzt man nur ein Taragefäß[2]) für alle Absorptionsapparate[2]) und gleicht die geringen Unterschiede gegenüber den einzelnen Apparaten durch Gewichtstücke aus.

Tarierung der Absorptionsgefäße und Kontrollwägung: Das Tarafläschchen ist größer, aber ähnlich gestaltet wie die üblichen Taragefäße, nur ist es etwa 1 *cm* unter der Mündung des Halses zugeschmolzen. Das Gefäß ist um etwa 0,05—0,1 *g* leichter als der leichteste der 3 Absorptionsapparate in gefülltem Zustand. Von den 3 Absorptionsgefäßen ist eines um 0,5 *g* schwerer als die beiden anderen und wird zur Anhydronefüllung verwendet. Es unterscheidet sich in gefülltem Zustand von jedem der beiden anderen, mit Ascarit gefüllten Röhrchen im Gewicht nur um wenige Hundertstel Gramm. Nach Füllung der Apparate wird die Tara gegen den leichtesten Apparat mit Glas- oder Stahlkügelchen austariert. Vor der Wägung werden die Absorptionsgefäße von der Verbrennungsapparatur abgenommen, 10 Min. neben der Waage stehen gelassen, gelüftet, abgewischt, entladen, auf 15 Min. in die geschlossene Waage gestellt und entweder schon jetzt oder beliebig später gewogen. Will man sich von der Richtigkeit der Wägung und von der Konstanz des Nullpunktes überzeugen, so wiederholt man die Wägung des ersten Apparates, nachdem der letzte (Kontrollrohr) gewogen worden ist. Sollte die Wägung mit der ersten nicht auf $\pm$ 4 γ übereinstimmen, so sind auch alle übrigen Apparate neuerlich zu wägen.

[1]) Siehe D. F. Hayman, Ind Eng. Chem. Analytical Edition 8, 342 (1936). — [2]) Von P. Haack, Wien IX., hergestellt.

Durch eine elektrisch geheizte und auf bestimmter Temperatur gehaltene Granate (Abb. 13) für die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung nach F. Pregl beseitigen F. Schneider und H. L. van Mater[1]) die Nachteile der verschiedenen Heizgranatentypen: Der Teil, der das Ende des Verbrennungsrohrs aufnimmt, besteht aus einem doppelwandigen Glasrohr wie bei der Glas-Granate von W. Schöbel[2]). Der Kühler wird durch einen Dreiwegehahn und eine Capillare ersetzt. Das doppelwandige Rohr wird durch B mit Quecksilber gefüllt, das einerseits als Heizflüssigkeit, andererseits als sein eigener Thermoregulator wirkt. Der Kontakt wird in der Capillare A hergestellt und unterbrochen. A und B sind mit Hartgummistopfen versehen; der Stopfen in A trägt eine Schraube, die an dem Platindrahtkontakt zur Feinregelung der Temperatur befestigt ist. Der Stromkreis wird durch einen in das Rohr eingeschmolzenen Platindraht geschlossen. Das doppelwandige Rohr ist mit Asbestpapier und darüber mit einer etwa 6,5 *m* langen Windung von Nichromdraht Nr. 24 umwickelt. Das Ganze ist in hitzefestem Kitt eingebettet. Das isolierte Heizrohr ist mit einem äußeren Widerstand, einem Relais und einer Glühlampe in einem Asbestpappgehäuse zusammengebaut. Der äußere Widerstand dient zur Verlangsamung der Heizgeschwindigkeit. Die Lampe wirkt als Widerstand und zeigt an, daß der Apparat funktioniert. Er kann auf jede gewünschte Temperatur eingestellt werden, ermöglicht eine Konstanz auf $\pm$ 0,5°, ist vollkommen selbsttätig und braucht bloß mit einem Kontakt an die 110-Volt-Leitung angeschlossen zu werden.

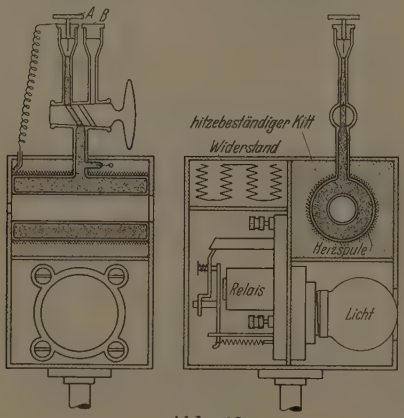


Abb. 13.

E. Abrahamczik[3]) versucht, einige Nachteile der neueren Typen des Absorptionsapparates von A. Friedrich[4]) für die Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung durch die Konstruktion des S. 51 abgebildeten Apparatetypes (Abbildung 14) zu beheben: Das aus einem zentralen Schliffteil, einem stabförmigen Gefäß und einer aufgeschliffenen Bodenkappe bestehende Gerät ist 85—90 *mm* lang, der stabförmige Teil hat 7 *mm* ⌀. Der konische Hohlschliffteil trägt je ein Zu- und Ableitungsröhrchen von 1 *cm* Länge und 1 *mm* lichter Weite.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 295 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **111**, 411 (1937/38). — [3]) Mikrochemie **22**, 227 (1937). — [4]) Vgl. insbesondere diese Ztschrft. **110**, 292 (1938); A. Friedrich und H. Sternberg, Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 118 (1936); vgl. diese Ztschrft. **114**, 140 (1938).

Der Apparat wird waagerecht auf die Haken der Mikrowaage gelegt. Die mit Schliff versehene Mitte des stabförmigen Teils ist schwach erweitert und trägt 2 ringförmige Rillen. Der Gasstrom wird mittels dünner, der Wand anliegender Röhrchen zu- und abgeleitet. Das untere, offene Ende dient zur Füllung. Diese und die Handhabung des Apparates sind im Original ausführlich beschrieben. Hier sei nur folgendes erwähnt: Der Kohlendioxyd-Absorptionsapparat wird mit Magnesiumperchlorat gefüllt. Stabteil und Hohlschliffteil werden mit Bleistiftmarken versehen, die sich decken müssen, wenn der Gasstrom im richtigen Sinne durch den Apparat streicht. Beim Kohlendioxyd- und beim Kontrollrohr wird das obere Fünftel mit Magnesiumperchlorat, der Rest mit Natronasbest gefüllt. Man wägt jeden der Apparate samt abgenommener Bodenkappe roh ab. Zum schwersten von ihnen stellt man eine für alle Apparate geltende Tara her und gleicht die Gewichtsunterschiede durch Einfüllen von Schrot in die betreffende Bodenkappe aus. Diese wird nun mit Krönigschem Glaskitt an der Mündung des Stabteils befestigt. Nach $^1/_2$stündigem Durchleiten von Sauerstoff sind die Apparate gebrauchsfertig. Das Magnesiumperchloratrohr kann etwa 100 *mg* Wasser aufnehmen, das Natronasbestrohr 150—160 *mg* Kohlendioxyd. Wird das erschöpfte Natronasbestrohr gegen das Kontrollrohr ausgetauscht, so reicht die Apparatefüllung für ungefähr 40 Bestimmungen aus. Diese Apparate machen auch die Verwendung des Luftgasometers und des Dreiwegehahns überflüssig.

Abb. 14.

Einen Kohlendioxydentwickler für die Mikrobestimmung des Stickstoffs nach Dumas haben E. B. Hershberg und Gertrude W. Wellwood[1]) konstruiert. Eine 500 *ccm*-Vakuumflasche mit enger Mündung wird mit fein zerdrücktem festen Kohlendioxyd fast ganz angefüllt und mit einem durchbohrten Gummistopfen versehen, in dem ein T-Rohr steckt. An den einen Ast ist der Ablaßhahn angeschmolzen, an den andern ein Druckregulierventil (Abb. 15). Das Ventil besteht in seiner verbesserten Form aus einem durch den Gasdruck betätigten Quecksilbermanometer; das Quecksilber läßt ein Papierdiaphragma frei, durch das der Gasüberschuß entweicht. Diese Membran wird am besten aus einem gehärteten Filter (Schleicher & Schüll Nr. 575) hergestellt. Die Falle besteht aus weichem Glas und kann daher aus einem kurzen Stück einer Glastube von 15 *mm* ⌀ mit perforiertem Schraubdeckel hergestellt werden. Ein Dichtungsring wird zwischen Glas und

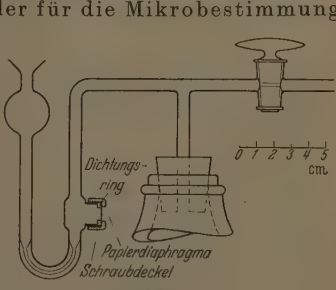


Abb. 15.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 9, 303 (1937).

Papier eingelegt. Der Quecksilberstand schwankt um weniger als 1 *mm*. Nach der Füllung bleibt der Gasentwickler am besten über Nacht bis zum Gebrauch stehen. Das entweichende Gas verdrängt die in der Flasche vorhandene Luft und man erhält gute Mikroblasen. Bei fortlaufendem Betrieb kann der Apparat jeden 4. oder 5. Abend gefüllt werden und ist dann am nächsten Morgen betriebsbereit.

E. V. Britzke und E. Hoffmann[1]) wenden eine einfache Methode zur Herstellung von kleinen Einwagen hygroskopischer Substanzen (15—40 *mg*) zunächst bei einer Dampfdichtebestimmung des Phosphorpentoxyds an. Dieses wird durch Destillation in einem im Original beschriebenen Eisenrohr gereinigt und in einer gläsernen Vorratsflasche aufgefangen, die in Abb. 16 wiedergegeben ist. Ihr Schliff a paßt in den Schliff des Destillationsrohrs. Der Hahn b ist während der Destillation offen. Hahn c ist innen hohl und trägt bei d einen Schliff. Der Hohlraum von c steht durch e und f mit der Flasche in Verbindung. Sobald genügend Phosphorpentoxyd in die Flasche überdestilliert ist, wird die Verbindung mit dem Destillationsrohr gelöst, a mit einem Kork verschlossen und mit Picein gedichtet. Die Proben werden in Quarzampullen eingefüllt, auf welche Verschluß-Schliffkappen passen. Die Außenschliffe der Ampullen lassen sich in Schliff d der Vorratsflasche einsetzen. — Ausführung der Probeentnahme: Nach Einsetzen der

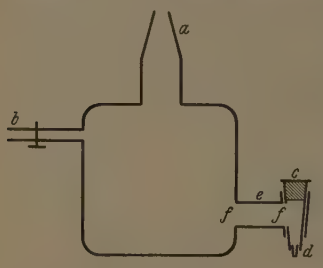


Abb. 16.

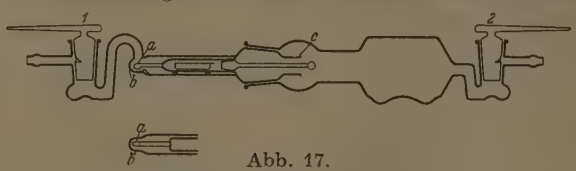


Abb. 17.

offenen Ampulle in d wird c so gedreht, daß der Hohlraum von c mit der Flasche in Verbindung steht; das Pentoxyd wird durch leichtes Neigen der Flasche in die Ampulle eingefüllt. Vom Schliff der abgezogenen Ampulle werden Pentoxydreste mit einem Pinsel abgewischt, die Ampulle wird mit Kappe verschlossen und gewogen. — Destillationsrohr, Ampullen und Füllungsweise sind im Original durch Skizzen wiedergegeben.

Der Universal-Mikroexsiccator von P. Röscheisen und P. Brettner[2]) stellt eine Kombination des Mikroexsiccators von F. Pregl[3]) und des Hochvakuum-Mikroexsiccators von J. Unterzaucher[4]) dar (Abb. 17). Die Grundform des Apparates ist die Trockenpistole. Das

[1]) Mikrochemie **22**, 121 (1937). — [2]) Mikrochemie **22**, 254 (1937). — [3]) F. Pregl und H. Roth, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 65 (1935). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **110**, 292 (1937).

mit Substanz gefüllte Schiffchen bleibt infolge der Form des Exsiccators stets in waagerechter bzw. senkrechter Lage. Vom Hochvakuumhahn 2 aus, der am Trockenmittelbehälter sitzt, wird evakuiert. Lüftet man daher Hahn 1 bei geschlossenem Hahn 2, so kommt die Substanz nur mit trockener Luft in Berührung. Der Exsiccatoreinsatz wird in der weiteren Bohrung eines Pregl-Trockenblocks erhitzt. Das Schweinchen ist im Exsiccator so fixiert, daß das Blättchen a in die flache Stelle b des Exsiccator-Einsatzrohres paßt. Dadurch läßt sich der gestielte Stopfen des Schweinchens leicht heraus- und hineindrehen, ohne daß sich dieses mitdreht. Die aufgebördelte Verlängerung c des Schliffkonus dient dazu, das Schweinchen zu führen und es vor Schliff-Fett zu schützen. An 1 ist ein Trockenrohr mit gleicher Füllung wie die des Exsiccators und an das Trockenrohr eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure angeschlossen. Man kann so während der Erwärmung und durch Einstellung von 1 eine kontrollierbare Luft- oder Sauerstoffmenge durchsaugen. Soll im Hochvakuum getrocknet werden, so wird 1 geschlossen. 1 und 2 tragen Einkerbungen am Hahnküken zur Feineinstellung. — Handhabung: Als Trockenmittel dient gewöhnlich feines Calciumchlorid. Man nimmt das Schweinchen nach Verbinden von 1 mit dem Trockenrohr und 2 mit der Saugpumpe aus dem Exsiccator, wägt ein und schiebt dann das Schweinchen so weit ein, bis a in b eingreift. Der Stopfen des Schweinchens wird herausgezogen, der Exsiccator verschlossen und die Saugpumpe in Gang gesetzt. Während des Trocknens kann die Substanz nach Abheben der oberen Hälfte des Trockenblocks beobachtet werden. Zur Wägung der getrockneten Substanz schließt man 2 und läßt den Druckausgleich durch 1 eintreten. Dann öffnet man den Exsiccator, verschließt das Schweinchen sofort mit Vorsicht und bringt es zur Auskühlung an die Waage, während man den Exsiccator in der Trockenapparatur belassen kann. Die beschriebene Arbeitsweise empfiehlt sich vor allem dann, wenn viele Proben zu trocknen sind; man verwendet hierzu am besten einen mit 3 Bohrungen versehenen Trockenblock mit 3 Exsiccatoren; er wird von der Firma Gebr. Buddeberg, Mannheim A 3. 5, hergestellt.

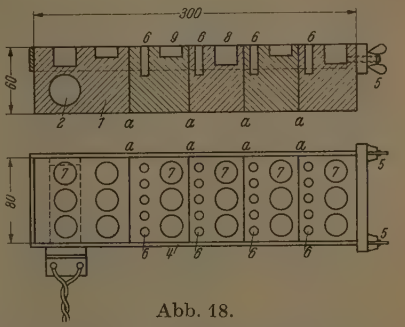


Abb. 18.

F. Pavelka[1]) beschreibt einen im Original durch ein Lichtbild und eine Zeichnung wiedergegebenen Mikroofen, in dem das Heizelement unsymmetrisch angeordnet und der als Wärmeüberträger wirkende Aluminiumblock in mehrere, durch Isolierschichten getrennte Einheiten unterteilt ist. Die verschiedenen Dicken dieser Zwischenlagen ermöglichen, ein Temperaturgefälle herzustellen. Die durchschnittenen Stellen sind mit a (Abb. 18) bezeichnet. Teil 1 enthält eine Bohrung 2 von 30 *mm*

[1]) Mikrochemie **22**, 247 (1937).

Weite zur Aufnahme des Heizkörpers von 150 Watt Leistung; er besteht aus einem mit Cekasdraht-Spirale umwickelten Tonzylinder. Bei a sind Asbestplatten eingefügt; die beiden linken sind je 3 *mm*, die beiden rechten je 6 *mm* dick. Die 5 Teile des Ofens werden durch den Eisenrahmen 4 mit Spannvorrichtung 5 zusammengehalten. Der erste Blockteil enthält nur Bohrungen 7 für Mikrotiegel; in die erste Reihe passen hohe Tiegel 8, in die zweite Reihe niedere Tiegel 9. Die übrigen 4 Blockteile enthalten je 5 Bohrungen 6 für Mikroprobiergläser sowie je 3 Bohrungen 7, davon je 1—2 für hohe oder niedere Mikrotiegel. Teil I wird auf 300—320° erhitzt, II auf 180—190°, III auf 110—120°, IV auf 80—90°, V auf 40—50°. Durch geeignete Wahl der Ofenteile oder Asbesteinlagen kann man sich beliebige Temperaturabstufungen herstellen. Der Ofen wird morgens angeheizt und hat nach $1^1/_2$ Stdn. annähernde Temperaturkonstanz erreicht. Während eines ganzen Tages steigt seine Temperatur nur um etwa 5—10°.

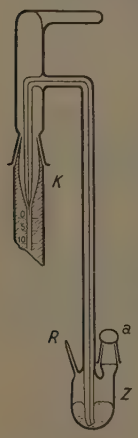


Abb. 19.

F. Canal[1]) bringt knapp oberhalb der Sinterplatte eines Glasfilterröhrchens mit genau zylindrischer Tulpenwand eine schwache Verengung an. So wird ein besseres Festsitzen der Asbestschicht bewirkt, auch wenn diese dünn ist.

Eine zweckmäßige Form der Mikrobüretten beschreibt A. Friedrich[2]). Wenn bei der Titration siedend heißer Lösungen Hahn, Ausflußspitze und Teilung der Bürette in einer Geraden liegen, ergeben sich einige Nachteile, die durch folgende Gestaltung der Bürette (Lichtbild im Original) vermieden werden: Der Hahn sitzt einige Zentimeter unter der Skala, aber noch an derselben Röhre. Das schmale Ablaufrohr ist rechtwinklig abgebogen, verläuft 10—15 *cm* fast waagerecht nach vorn und endet dann in der senkrecht abwärts gebogenen Ausflußcapillare. Die Bürette faßt 10 *ccm*, besteht aus Jenaer Geräteglas, trägt eine Ringteilung in 0,02 *ccm* und eine verschiebbare Lupe[3]). Man verwendet zweckmäßig ein Jenaer Vorratsgefäß von 5 *l* und ein für den ständigen Gebrauch dienendes Jenaer Gefäß von 0,5—1 *l* Inhalt; aus letzterem wird die Bürette direkt gefüllt.

Um bei Abmessung von Brom- und Jodlösungen mit der Mikrobürette von K. Schwarz[4]) Fehler zu vermeiden, die durch Verdunstung bedingt sind, richten E. Abel und F. Fabian[5]) diese Bürette für Füllung unter Druck ein. An Stelle der Saugvorrichtung ist ein kleiner Glasaufsatz mittels eines Schliffes angesetzt (Abb. 19). Das Zwischengefäß Z dient zur Aufnahme der abzumessenden bzw. zu titrierenden Flüssigkeit, die durch a eingefüllt wird. Die Entlüftungscapillare R wird nach dem

[1]) Mikrochemie **22**, 250 (1937). — [2]) Mikrochemie **22**, 251 (1937). — [3]) Sie wird von P. Haack, Wien IX., hergestellt. — [4]) Mikrochemie **18**, 106, 309 (1935); vgl. auch diese Ztschrft. **96**, 359 (1934). — [5]) Mikrochim. Acta **1**, 43 (1937).

Einfüllen abgeschmolzen. Der Druck wird von a her ausgeübt. Führt man die Capillare K bis zum Nullpunkt der Teilung, so erfolgt die Nulleinstellung bei Aufhebung des Druckes selbsttätig.

Die von denselben Verfassern angegebene, am besten maßanalytisch geeichte Mikro-Druckpipette (Abb. 20) wird mittels Druckes bis zum Überfließen bei b gefüllt, nach Aufhebung des Druckes vom Vorratsgefäß V abgehoben, nach Aufsetzen eines Verschlußstückes auf Schliff S gekippt und unter Ausfluß bei b wieder mittels Druckes in das Titrierkölbchen entleert.

Will man Reaktionen mit flüchtigen Umsetzungsteilnehmern „mikrokinetisch" verfolgen — wobei man das Reaktionsgefäß direkt in den Thermostaten einsetzen muß —, so benutzt man am besten ein Gefäß mit eingeschmolzener Druckpipette (Abb. 21). Diese ist an ihrem Ende so fein ausgezogen, daß sie während der Reaktion abgeschmolzen und für Substanzentnahmen ohne Einbuße an Genauigkeit jederzeit durch Kürzung geöffnet werden kann. Das engere der beiden Ansatzröhrchen dient zur Entlüftung während der Füllung des Gefäßes. Die Ansatzröhrchen werden vor der Umsetzung zugeschmolzen.

Abb. 20.

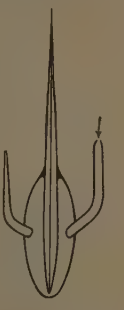


Abb. 21.

Bei der jodometrischen Titration werden kleine, den gewöhnlichen Titrationskolben nachgebildete Kölbchen von 20—80 *cmm* Fassungsraum und so schmalem Hals verwendet, daß die Spitze der Mikrobürette gerade noch weit genug eingesenkt werden kann. Das Schütteln wird nach K. Schwarz (a. a. O.) ausgeführt. Durch Einschaltung einer verdrehten Stahlfeder wird auch eine kreisende Bewegung erzielt. Der Zusatz eines Glaskügelchens ist überflüssig.

Einen Beitrag zur Anwendung der Filterbecher in der quantitativen Mikroanalyse liefert F. Hecht[1]). Eine Verunreinigung durch Gummistopfen-Teilchen beim Übersaugen einer Lösung oder eines Filtrates in einen Jenaer Mikrofilterbecher („Filterkiste") von E. Schwarz-Bergkampf[2]) mittels des Emichschen Tauchfilters wird, wie folgt, vermieden: Der Filterbecher (F in Zeichnung 1 im Original) ist mit aufgeschliffener Kappe k versehen, durch welche eine Capillare zentral hindurchgeht, die ihrerseits mittels eines guten Schliffes mit der spitzwinkligen Capillare K verbunden ist. Schliffkappe und Capillaren bestehen aus Jenaer Geräteglas. An k ist das Tauchfilter T mit Schlauchstück S befestigt. — Aus Abb. 2 im Original ist ersichtlich, wie mittels K die Verbindung zwischen zwei Filterbechern F_1, F_2 hergestellt werden kann. Man kann auf diese Weise aus F_1, das durch einen Schliff mit K verbunden ist, das Filtrat von einem in F_1 gefällten Niederschlag quanti-

[1]) Mikrochim. Acta 1, 284 (1937). — [2]) Diese Ztschrft. 69, 321, 336 (1926).

tativ in F_2 überführen. Für diesen Zweck dürfen die Sinterplatten in beiden Filterbechern nicht allzu dick sein. Nun kann in F_2 ein anderer Bestandteil der Lösung ausgefällt, filtriert und bestimmt werden. An Schliff f am Ende der Filtriercapillare läßt sich noch eine gerade, aufgeschliffene Capillare k ansetzen. Anordnung 2 wird u. a. bei der Mikrobestimmung des Antimons angewendet. Eine weitergehende Verlängerung der durch K hindurchtretenden Capillare ermöglicht das Einleiten von Gasen in die Lösung, mithin vor allem die Erzeugung von Sulfidfällungen. Die beschriebenen Geräte sind bei P. Haack, Wien IX., erhältlich[1]).

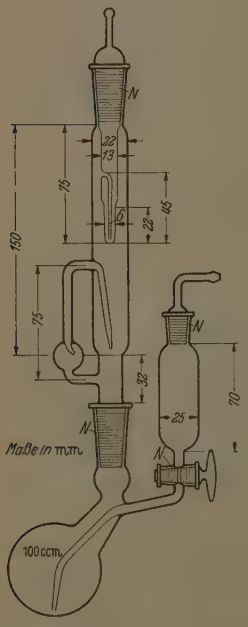


Abb. 22.
N = Normalschliff.

Der von D. S. Binnington[2]) verbesserte Mikroapparat für Reaktionen, die eine Entwicklung und quantitative Absorption von Gasen und Dämpfen erfordern, wird zu Mikro-Brombestimmungen nach einem modifizierten Verfahren von E. D. Yates[3]) und zu anderen Analysen verwendet. Der Aufbau und die Wirkungsweise des Apparates (Abb. 22) ergibt sich aus der im folgenden beschriebenen Ausführung der erwähnten Mikro-Brombestimmung: Eine Probe, die nicht mehr als 500 γ Brom enthält, wird mit 7 *ccm* Wasser in den Reaktionskolben gebracht und 2,5 *ccm* konz. Schwefelsäure werden durch den Tropftrichter im Laufe von 10 Min. zugesetzt, wobei der Kolben in Eiswasser gekühlt wird. Man setzt nachher 4 *ccm* Chromsäurelösung[4]) hinzu. Der Einlaß in den Tropftrichter wird nun mit einer Waschflasche verbunden, die 20%ige Kalilauge enthält. Das Hauptabsorptionsgerät wird mit 3 *ccm* 10%iger Kaliumjodidlösung beschickt, die 3—4 Tropfen 0,5%iger Stärkelösung nach M. L. Nichols[5]) enthält, während in das oberste Absorptionsgefäß 1 *ccm* dieser Lösung kommt. Nachdem Luft im Tempo von etwa 1 Blase/Sek. 5 Stdn. lang durch das System gesaugt worden ist, wird der Absorptionsteil abgenommen, der oberste Stopfen gelüftet und der Inhalt der obersten Absorptionsfalle in das Haupt-Absorptionsgefäß geblasen, das dann mit 2 + 1 *ccm* der 10%igen Jodkaliumlösung ausgespült wird. Man titriert im Haupt-Absorptionsgefäß mit 0,001 n-Natriumthiosulfatlösung. Mit Hilfe dieses Apparates werden von ursprünglich vorhandenem Brom 98—100% wiedergefunden, ohne ihn nur 95—96%.

[1]) Zum Musterschutz angemeldet. — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 353 (1937). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **99**, 235 (1934). — [4]) 20 *g* Chromsäureanhydrid, 40 *ccm* konz. Schwefelsäure und 120 *ccm* Wasser. — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **1**, 215 (1929).

Für seine Mikrozentrifuge wählt W. McNevin[1]) folgende Bauart, um Flüssigkeiten während des Zentrifugierens heiß zu erhalten: Der Zentrifugenkopf ist ähnlich dem der sogenannten „Winkel"-Zentrifuge von K. T. R. Lundgren[2]) und besteht aus einem zylindrischen Aluminiumblock von 7,5 *cm* ∅ mit zwei oder mehreren Löchern zur Aufnahme der Zentrifugengläser; die Löcher sind, einander gegenüberliegend, in einem Winkel von 45° zur Waagerechten ausgebohrt. Die obere Hälfte des Kopfes ist parallel zu diesen Bohrungen abgeschrägt. Es wird auf die Zeichnung im Original hingewiesen. Der Kopf sitzt an einer elektrisch, mit der Hand oder mit Preßluft angetriebenen Welle. — Bei der Heißwasser-Extraktion des Bleichlorids aus dem Gemisch mit Silber- und QuecksilberII-chlorid muß man das Zentrifugenrohr samt Inhalt während des Zentrifugierens heiß erhalten. Zu diesem Zweck wird ein Mikrobrenner knapp unter dem Aluminiumblock befestigt, dessen Temperatur in 1—2 Min. 100° erreicht. Der Block kann ebenso rasch zur nachfolgenden Benutzung bei Zimmertemperatur abgekühlt werden. Eine Schutzvorrichtung ist überflüssig. P. Haas.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

H. Schnellenbach.

Eisen, Stahl. Nach einem Vorschlag von J. H. Yoe[3]) untersuchen H. W. Swank und M. G. Mellon[4]) die Eignung der 7-Jod-8-Oxychinolin-5-Sulfinsäure, kurzweg als „Ferron" bezeichnet, zur colorimetrischen Bestimmung des Eisens. Die orangefarbene wäßrige Lösung des Ferrons, die in einer Stärke von 0,04% verwendet wird, ändert bei Gegenwart von dreiwertigem Eisen ihre Färbung in Grün. Nach dem Studium der verschiedensten Versuchsbedingungen kommen die Verfasser zu der Ansicht, daß die untersuchte Bestimmung im Vergleich zu anderen Methoden der colorimetrischen Eisenbestimmung stark vom p_H-Wert der zu untersuchenden Lösung abhängt; dieser soll zwischen 2,0 und 3,0 liegen und muß bei vergleichenden Serienbestimmungen innerhalb einer p_H-Stufe von 0,2 konstant gehalten werden, wenn der Bestimmungsfehler 2% nicht überschreiten soll. Obwohl der Farbenwechsel nach Grün für Eisen spezifisch und die Färbung wenigstens eine Woche selbst in zerstreutem Tageslicht beständig ist, so stört doch eine Anzahl fremder Metalle wie Kupfer, Nickel, Kobalt, Chrom und Aluminium und macht eine vorhergehende Abscheidung notwendig.

Gleichfalls über eine colorimetrische Bestimmung des dreiwertigen Eisens berichten S. L. Chien und T. M. Shih[5]). Sie benutzen die intensive Rotfärbung der schwach sauren Lösung des dreiwertigen

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 356 (1937). — [2]) U. S. P. 1730776 (1929). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 4139 (1932). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 406 (1937). — [5]) Journ. China Chem. Soc. **5**, 154 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 949 (1938).

Eisens mit einer Lösung von Resorcinaldoxim (1 *g* Resorcinaldoxim in 25 *ccm* Alkohol gelöst und mit Wasser auf 500 *ccm* verdünnt). Die obere colorimetrische Bestimmungsgrenze liegt bei 500 γ Eisen in 100 *ccm*, die unterste bei 30 γ Eisen in 100 *ccm*. Die Metalle Gold, Palladium, Molybdän, Titan und Uran stören in höheren Konzentrationen, zweiwertiges Eisen stört dagegen nicht.

Für die indirekte Bestimmung von Mischungen des Eisens und seiner Oxyde mit Hilfe der rechnerischen und nomographischen Methode stellen J. W. Karjakin und W. N. Winogradow[1]) eine Reihe von Formeln auf, mit deren Hilfe die Gehalte an FeO, Fe_2O_3 und Fe_3O_4 in einem Gemisch bestimmt werden können, wenn der Gehalt an metallischem Eisen und der Gesamteisengehalt bekannt sind. Die Fehlergrenze bei einem Nomogramm von 300×300 *mm* schwankt zwischen 0,25 und 1%.

Von einem Sammelbericht über die chemischen Schnellmethoden in der Stahluntersuchung von G. Delbart und J. Lieutaud[2]) liegt der erste Teil vor, der die Kohlenstoffbestimmung durch Verbrennung sowie nach der magnetischen Methode[3]) im Apparat von C. J. G. Malmberg und J. G. Holmström[4]) behandelt.

Über die Bestimmung von Carbid-Kohlenstoff im Eisenschwamm hat I. T. Taranenko[5]) gearbeitet. Er löst 0,5—1 *g* des Schwammes in Salzsäure, sammelt die entstehenden Gase (Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Kohlenwasserstoffe und Kohlensäure) in einer Gasbürette, absorbiert Kohlensäure und Schwefelwasserstoff in Lauge, verbrennt die Kohlenwasserstoffe über Kupferoxyd und bestimmt so die dem Carbid entsprechende Kohlensäure nach Absorption mit Lauge.

Eine Schnellbestimmung von Kobalt in Stählen von E. Jaboulay[6]) beruht auf der Umwandlung von Kobaltsalzen in einen Komplex von der Formel $Co_2(CN)_{24}Na_{12}Co_3$ durch Zusatz von überschüssigem Cyankalium zu der sauren Kobaltsalzlösung. Die Lösung wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und der Cyankaliumüberschuß mit Silbernitrat in Gegenwart von Jodkalium zurücktitriert. 24 NaCN entsprechen 12 $AgNO_3$ bzw. 5 Co. H. Schnellenbach.

Zinn. Schon in einer früheren Arbeit hat R. E. D. Clark[7]) darauf hingewiesen, daß substituierte Benzol-1:2-dithiole sehr empfindliche und hochspezifische Reagenzien für Zinn sind. Wegen der schwierigen Darstellung des damals benutzten 4-Chlorbenzol-1:2-dithiols fußt seine jetzige Arbeit über die colorimetrische Bestimmung von Zinn[8]) auf dem Gebrauch des im Handel hergestellten Toluol-3:4-dithiols, von ihm kurzweg als „Dithiol" bezeichnet. Das Reagens stellt eine Lösung

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 717 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 4074 (1937). — [2]) Métaux **11**, 211 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2218 (1937). — [3]) C. J. G. Malmberg, Jernkontorets Annaler **114**, 508 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 1485 (1931). — [4]) D. R. P. 380445 (1921). — [5]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1252 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2718 (1937). — [6]) Rev. Métallurg. **34**, 166 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2219 (1937). — [7]) Analyst **61**, 242 (1936). — [8]) Analyst **62**, 661 (1937).

von 0,2 *g* Dithiol in 100 *ccm* einer 1%igen Natronlauge mit Zusatz von 0,3—0,5 *g* Thioglykolsäure dar und ist beträchtliche Zeit haltbar. Durch die Zugabe von Thioglykolsäure wird die Prüfung auf Zinn unabhängig von der ursprünglichen Oxydationsstufe des Zinns.

Zur Bestimmung des Zinns wird die saure Metall-Lösung mit einigen Tropfen Thioglykolsäurelösung versetzt, um die Reduktion zur Stannoform zu sichern, und so weit verdünnt, daß sie nicht mehr als 60 *mg* Zinn im Liter enthält. 5 *ccm* dieser Lösung werden in einem Colorimeterrohr mit 1 *ccm* konz. Salzsäure und 1 *ccm* einer warmen gallertartigen Lösung von Agar-Agar zur Vermeidung der Koagulation des roten Niederschlags versetzt. Die Lösung wird dann sorgfältig zum Kochen erhitzt und bei dieser Temperatur so lange gehalten, bis aller Agar-Agar in Lösung gegangen ist. Man kühlt die Röhre ab, fügt 2 *ccm* der Reagenslösung zu und füllt auf 10 *ccm* auf. Zuletzt wird im kochenden Wasserbad 60 Sek. erwärmt, wonach die Flüssigkeit zur colorimetrischen Bestimmung verwendet werden kann.

W. S. Ssyrokomski und R. S. Pilnik[1]) prüfen die gravimetrische Bestimmung von kleinen Zinnmengen in Erzen mit Hilfe von Phenylarsinsäure nach der von J. S. Knapper, K. A. Craig und G. C. Chandlee[2]) vorgeschlagenen Methode. Die Werte der Fällung mit Phenylarsinsäure sowohl aus salzsäure- und schwefelsäurehaltiger Lösung der reinen Zinnsalze als auch aus den Aufschlüssen der Erze mit geringem Zinngehalt werden mit der jodometrischen Methode der Zinnbestimmung verglichen. Die Fällung mit Phenylarsinsäure ergibt genauere Werte als die jodometrische Bestimmung.

Eine vergleichende Untersuchung der verschiedenen Methoden der Zinnbestimmung in Erzen geben auch J. J. Lurje und M. I. Troitzkaja[3]) bekannt. In der Veröffentlichung des I. Teiles werden die Methoden des Aufschlusses der zinnhaltigen Erze mit 0,02 bis 50% Zinn, die Bedingungen der jodometrischen Zinntitration nach vorheriger Reduktion mit Blei, Aluminium oder Nickel und der Einfluß von verschiedenen Begleitstoffen auf die Titration besprochen.

H. Schnellenbach.

Zink. Über die Nachfällung von Zinksulfid mit Mercurisulfid haben I. M. Kolthoff und R. Moltzau[4]) gearbeitet. Zinksulfid wird in sauren Lösungen bei Anwesenheit von Quecksilbersulfid gefällt. Daß es sich nicht um eine gleichzeitige Fällung von beiden Sulfiden handelt, da das Zinksulfid erst nach der Ausfällung des Quecksilbersulfids fällt, wird festgestellt und erklärt. Durch organische Substanzen mit polaren S-Gruppen wie Thioharnstoff und Cystin wird die Nachfällung verhindert bzw. verzögert. Es wurde gezeigt, daß einerseits das in hohen Säurekonzentrationen nachgefällte Zinksulfid in gealterter,

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 816 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2719 (1937). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **55**, 3945 (1933). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 809 (1936;) durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2564 (1937). — [4]) Journ. Phys. Chem. **40**, 779 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1167 (1937).

wenig löslicher Form vorliegt, andererseits aber durch Alterung des Quecksilbersulfids dessen nachfällende Wirkung abnimmt.

Eine volumetrische Bestimmung kleiner Zinkmengen erreichen A. G. Bossin und S. S. Jofan[1]) durch jodometrische Titration des Quecksilbers nach Fällung des Zinks als Zinkmercurirhodanid $HgZn(CNS)_4$ nach folgender Arbeitsweise:

Die von Eisen, Kobalt, Cadmium, Kupfer und Wismut befreite Zinklösung (5—8 *ccm*), die neutral oder essigsauer sein muß, wird im Zentrifugengläschen mit 10 *ccm* Schoorl-Reagens (wäßrige Lösung von Kaliumrhodanid und Quecksilberchlorid) versetzt, der Niederschlag von Zinkmercurirhodanid zentrifugiert, gewaschen, mit einigen Tropfen Natriumsulfidlösung versetzt und danach tropfenweise mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Der ausgefallene Quecksilbersulfidniederschlag wird zentrifugiert, gewaschen und nach Zufügen von 1 *ccm* Schwefelkohlenstoff mit 0,1 n-Jodlösung im Überschuß versetzt und mit 0,01 n-Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Über eine gleichzeitige Bestimmung von metallischem Zink und Zinksulfid im Zinkoxyd berichtet I. T. Taranenko[2]). Das durch Lösen in Salzsäure gebildete Wasserstoff- und Schwefelwasserstoffgas wird gemessen und der Gehalt an Schwefelwasserstoff durch Absorption mit 40%iger Natronlauge bestimmt.

H. Schnellenbach.

Erdalkalien. Beiträge zur Bestimmung des Magnesiums liefert F. Rogoziński[3]). Die makrochemische Bestimmungsmethode ist nur eine Modifikation der Methode von B. Schmitz[4]). Der Niederschlag wird nicht geglüht, sondern nach dem Waschen mit verdünntem Ammoniak und Behandeln mit Aceton im Vakuum getrocknet und als $NH_4MgPO_4.6\,H_2O$ gewogen. Die mikrochemische Bestimmung arbeitet im Zentrifugenröhrchen. Nach der Fällung bei 80° wird am nächsten Tage 4mal durch Zentrifugieren mit verdünntem Ammoniak und Abhebern gewaschen, der Niederschlag in Salpetersäure, die Schwefelsäure nach Lorentz enthält, gelöst und die Phosphorsäure des Niederschlags mit Ammoniummolybdat nach Lieb gefällt, filtriert und gewogen.

W. T. Tschuiko[5]) stellt in einer Prüfung der Magnesiumbestimmung fest, daß ein Überschuß an Ammoniumoxalat, hervorgerufen durch vorhergehende Kalkfällung, bei geringen Konzentrationen an Magnesium-Ionen zu zu niedrigen Werten führt. Bei Gegenwart von hohen Ammoniumchlorid-Konzentrationen dagegen ergibt die Fällung des Magnesiumammoniumphosphates richtige Werte für Magnesium.

In einem Schnellverfahren zur Bestimmung von Kalk und Magnesia verkürzt W. Hornke[6]) die Bestimmungszeit durch

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 367 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1626 (1937). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 868 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2719 (1937). — [3]) Roczniki Chem. **17**, 594 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1409 (1938). — [4]) Diese Ztschrft. **45**, 512 (1906). — [5]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 364 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2040 (1937). — [6]) Tonindustrie-Ztg. **61**, 311 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 821 (1937).

Titration der auf üblichem Wege gewonnenen Niederschläge von Calciumoxalat und Magnesiumammoniumphosphat auf $^1/_2$ Stde. Calciumoxalat wird mit Kaliumpermanganat und Magnesiumammoniumphosphat acidimetrisch titriert.

Zu einer volumetrischen Magnesiumbestimmung nach der Oxychinolin-Permanganat-Methode greifen L. D. Rasskin und I. F. Drosd[1]) bei der Analyse von Hochofenschlacken und Silicaten mit 0,1—2% Magnesiumoxyd, durch deren Aufschluß und Trennung große Mengen Natriumchlorid, Ammoniumchlorid und Ammoniumoxalat in die Analyse gelangen. Sie neutralisieren die Hälfte des Filtrats der Kalkfällung von 0,5 *g* Ausgangssubstanz genau mit Salzsäure gegen Methylrot und fällen mit 3%iger alkoholischer Oxychinolinlösung bei Zimmertemperatur. Nach Zugabe von 5 *ccm* Ammoniak wird die Lösung unter Schütteln bis zur Ausfällung der Krystalle stehen gelassen, 1—2 Min. gekocht und abgekühlt. Nach Absitzen des Niederschlags wird filtriert, mit 5%igem Ammoniak bis zur vollständigen Farblosigkeit der Waschwässer gewaschen und der Niederschlag in 10%iger Schwefelsäure gelöst. Die erhaltene Lösung wird auf 200—250 *ccm* verdünnt und in der Siedehitze mit Permanganat bis zur Rosafärbung, die 2 Min. beständig bleiben muß, titriert. Bei höheren Magnesiumgehalten kann man den Niederschlag wegen der Absorption von überschüssigem Oxychinolin nicht mehr titrieren, sondern muß ihn verglühen (Zusatz von Oxalsäure!).

Die von ihnen schon früher[2]) beschriebene Reaktion zwischen Jod, Alkali und Magnesiumsalzen wird durch A. Giacalone und R. Indovina[3]) nachgeprüft und ihre Unsicherheit auf eine Störung durch überschüssige Hydroxyl-Ionen zurückgeführt. Eine weitere Störungsquelle kann ein Jodüberschuß durch seine Eigenfärbung darstellen. Es wird empfohlen, das Alkalihydroxyd durch eine mit Kalkmilch bis auf schwach strohgelbe Tönung entfärbte, etwa 0,1 n-Jod-Jodkaliumlösung, die frisch bereitet der neutralen oder schwach alkalischen, nötigenfalls mit Calciumcarbonat neutralisierten Probelösung zugesetzt wird, zu ersetzen. Ammoniumsalze müssen vor der Reaktion entfernt werden. H. Schnellenbach.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Von

P. Haas.

Mikro-Elementaranalyse. Die Mikro- und Halbmikrobestimmung der Halogene in organischen Verbindungen von W. H. Rauscher[4]) beruht auf dem Verfahren von A. Stepanow[5]). An Stelle von Äthylalkohol wird das hochsiedende Monoäthanolamin

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 807 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**. II, 2563 (1937). — [2]) Annali Chim. appl. **26**, 489, 494 (1936). — [3]) Annali Chim. appl. **26**, 499 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1625 (1937). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 296 (1937). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **48**, 643 (1909).

verwendet. Die Probe wird mit diesem Alkohol und Natrium erwärmt, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusatz von Dioxan gemäßigt wird. Letzteres bringt auch aromatische Halogenverbindungen in Lösung. Monoäthanolamin führt aliphatisch gebundenes Halogen leicht in die ionisierte Form über, während es auf die gewöhnlichen aromatischen Halogenabkömmlinge gar nicht einwirkt; nur Substanzen mit „aktiviertem" aromatischen Halogen, z. B. 2,4-Dinitrochlorbenzol, lassen sich leicht in die ionisierte Form umwandeln. Für die Bestimmung werden zwei Methoden ausgearbeitet. Nach Methode I lassen sich alle Halogenverbindungen untersuchen, ausgenommen das niedrig siedende s-Dichloräthylen. Methode II liefert nur bei aliphatischen oder „aktivierten" aromatischen Halogenabkömmlingen befriedigende Ergebnisse. Nach diesem zweiten Verfahren lassen sich sogar sehr flüchtige aliphatische Verbindungen, wie s-Dichloräthylen, analysieren.

Methode I. Reagenzien: 1. Monoäthanolamin, destilliert. 2. Dioxan. Es wird mehrere Stunden mit Natrium und Monoäthanolamin unter Rückfluß erhitzt und dann abdestilliert. 3. Natriummetall. — Apparatur: Die Aufschlußvorrichtung besteht aus einem Pyrexprobierglas (25×200 *mm*) mit fingerförmigem Einhängekühler von 20 *mm* Außendurchmesser. Bei der Analyse von tief siedenden Substanzen wird ein oben offener Kühlmantel mittels eines durchbohrten Gummistopfens am Probierglas befestigt und mit Eis-Kochsalz gefüllt. An Stelle dieses Gerätes kann ein birnenförmiger Pyrex-Acetylierungskolben und ein Liebigkühler mit Normalschliff 24/40 verwendet werden.

Ausführung: Nicht hygroskopische feste Körper und hochsiedende Flüssigkeiten werden in offene Fläschchen von 8—10 *mm* ∅ eingewogen. Flüssigkeiten, die zwischen 75 und 120° sieden, werden am besten in Fläschchen von rund 0,25 *ccm* Inhalt eingewogen, wie sie zur Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer verwendet werden. Sie werden auf der Waagschale durch einen Aluminiumblechrahmen gestützt. Substanzen, die unter 75° sieden, werden in ebensolche Fläschchen eingewogen, die etwa 0,1 *ccm* Monoäthanolamin enthalten. Das Wägegefäß mit der Probe wird geöffnet und langsam die Wand des Zersetzungsgefäßes hinabgleiten gelassen. Man setzt 3—4 *ccm* (1) hinzu und, wenn nötig, so viel (2), um die Probe in Lösung zu bringen. Es sind zumeist 0,5—1 *ccm* (2) erforderlich, manchmal bis zu 3 *ccm*. Man gibt 0,2 *g* reines (3) hinzu und setzt den Kühler an. Zur Analyse einer hochsiedenden Flüssigkeit oder eines festen Körpers wird der Inhalt des Zersetzungsgefäßes mit einer Mikroflamme, die das Gefäß eben berührt, rasch zum Sieden erhitzt. In der Höhe des Kühlerbodens kann eine Asbestpapierscheibe angebracht werden. Man erhitzt 30 Min. lang unter Rückfluß und häufigem Schütteln. Ist alles Natrium verschwunden, so gibt man davon weitere 0,2 *g* hinzu. Bei tief siedenden Flüssigkeiten wird 15 Min. lang nur so weit erhitzt, daß (3) mit (1) mäßig reagiert; darauf folgt 15 Min. langes, wenn nötig längeres Erhitzen unter Rückfluß. Beim Aufschluß fester Körper und mancher hochsiedender Flüssigkeiten, sowohl aromatischer als auch aliphatischer, kann der Kühler wegbleiben. Nach dem Erhitzen läßt man weit unter 100°

abkühlen, bevor man einige Tropfen Wasser zusetzt. Der Kühler wird mit ungefähr 5 *ccm* Wasser abgespült und das Probierglas in ein Becherglas gestellt, durch das Leitungswasser strömt. Dann wird das Reaktionsgemisch tropfenweise mit konz. Salpetersäure gegen Lackmus als äußeren Indikator neutralisiert, gegebenenfalls unter Einstellen in kaltes Wasser. Bei Bromiden und Jodiden muß man vorsichtiger arbeiten. Nach der Neutralisation wird der Rohrinhalt auf Trübung geprüft; eine solche wird abfiltriert. Ein Mikro-Halogenfilterröhrchen mit dicker Asbestschicht wird durch das eine Loch eines doppelt durchbohrten, in einem zweiten Probierglas (25 × 100 *mm*) sitzenden Gummistopfens gesteckt. Unter Verwendung des Preglschen Heberrohrs und Absaugen an der anderen Bohrung des Stopfens wird filtriert. Als Waschflüssigkeit dient 1%ige Salpetersäure. Verwendet man Acetylierungskolben für den Aufschluß und ist es nötig, eine Trübung abzufiltrieren, so dient als Auffanggefäß am besten ein Probierglas (25 × 100 *ccm*). — Man versetzt das Filtrat tropfenweise mit 10%iger Silbernitratlösung und koaguliert das Silberhalogenid entweder durch Erhitzen in kochender verdünnter Permanganatlösung oder in der Kälte durch ein im Original näher beschriebenes, einige Minuten langes Rotierenlassen des Probierglases um eine senkrechte Achse mit Hilfe eines Rührermotors. Der Acetylierungskolben kann in ähnlicher Weise gewirbelt werden. Nach Koagulation und Abkühlung (wenn nötig) wird nach dem üblichen Pregl-Verfahren filtriert. Man wägt die Filterröhrchen am schnellsten, wenn man sie nur vor dem Trocknen gründlich, dann aber vor dem Wägen nicht mehr abwischt.

Nach Methode II wird die Probe mit einer Lösung von Natrium in Monoäthanolamin in einem kleinen Bombenrohr erhitzt. — Reagenzien: II, 1. Lösung von 1,5 *g* Natrium in 50 *ccm* Monoäthanolamin, II, 2. Ungereinigtes Diäthanolamin des Handels. — Apparatur: Die Bombenrohre werden entweder aus Bakterien-Gewichtskulturröhren (75 × 9 *mm*) oder Pyrexröhrchen (75 × 10 *mm*) hergestellt. Erstere lassen sich leichter öffnen. Mehrere Bombenrohre auf einmal werden in einem Pyrex-Probierglas (32 × 300 *mm*) mit siedendem Diäthanolamin als Badflüssigkeit erhitzt. Das Badgefäß wird in Drahtnetz und Asbestpapier eingewickelt. Die Rohre werden in das Heizbad in einem mit Drahthandgriff versehenen Korb aus Nichromdraht eingesenkt.

Ausführung: Die Probe wird direkt in das Bombenrohr eingewogen, das am Haken der Mikrowaage mittels eines Korkes und eines an diesem befestigten Aluminiumhakens hängt. Flüssigkeiten werden aus einer Mikropipette direkt auf den Bombenboden getropft. Feste Proben werden am besten als Pastillen eingeführt, die in einem Glasröhrchen zwischen zwei scharfrandigen Glasstäbchen gepreßt werden. Zur gewogenen Probe wird 1 *ccm* (II, 1) aus einer Mohrschen 1 *ccm*-Pipette zugesetzt. Dann wird das Bombenrohr wie zur Carius-Methode zugeschmolzen. Nach dem Erkalten wird das Rohr im Drahtkörbchen in das mit (II, 2) beschickte Probierglas eingesenkt; das Bad soll noch Zimmertemperatur haben. Die Bombenrohre werden $^1/_2$ Stde. über den

Siedebeginn von (II, 2) hinaus erhitzt. Dann wird der Einhängekühler gehoben und der Korb auf 10 Min. aus der Badflüssigkeit herausgezogen. Schließlich wird er ganz aus dem Probierglas entfernt und in einem mit einem Tuch ausgekleideten Becherglas weitere 10 Min. erkalten gelassen. Soll der Aufschluß gleich weiter verarbeitet werden, so kühlt man den Korb in einem Becherglas durch Leitungswasser. Der Bombeninhalt wird in ein Pyrex-Probierglas (25×200 *mm*) entleert, am besten mittels der unter I beschriebenen Filtriermethode. Das Bombenrohr wird mit Wasser fast ganz angefüllt und dieses in das Probierglas übergesaugt. Rohr und Heber werden mit 3×1 *ccm* Wasser durchgewaschen. Die abgesprengte Kappe des Bombenrohrs wird ebenso ausgespült. Schließlich wird das Filterröhrchen mit 1 *ccm* Wasser ausgespült. Glassplitter bleiben auf dem Filter zurück. Von diesem Punkt an verfährt man genau nach I. — Für die meisten aliphatischen Verbindungen kann Monoäthanolamin allein (ohne Natrium) verwendet werden.

Die Zersetzungsvorrichtungen für Methode I und II sind im Original durch Skizzen wiedergegeben. Die Arbeit enthält auch eine Makroausführung der Bestimmung nach jeder der beiden angeführten Methoden, sowie einen Makronachweis, um aliphatisches oder reaktionsfähiges Halogen von aromatischem oder fest gebundenem Halogen zu unterscheiden.

Die Mikrobestimmung des Schwefels in organischen Substanzen von P. Piutti und D. Dinelli[1]) ist eine Mikro-Modifikation der Methode von O. Gasparini[2]), die im Wesen aus einer Zerstörung der organischen Substanz mittels Elektrolyse in rauchender Salpetersäure und in der Kälte besteht. Von den untersuchten Verbindungen ergeben nur Sulfone und Thiophenderivate keine befriedigenden Resultate. — Die Apparatur besteht aus dem Elektrolysengefäß A, das 2 Platinelektroden von 4 *mm* ∅ enthält. Die untere dient als Anode und ruht dicht anliegend auf dem Boden von A. Der gegenseitige Abstand der beiden Elektroden beträgt rund 7 *mm*. Vom Ablaufrohr des eingeschliffenen Tropftrichters B zweigt das Winkelrohr C ab, das in der Sicherheitskugel D von rund 5 *ccm* Inhalt endet.

Ausführung: 6—10 *mg* Substanz werden zu einer Pastille gepreßt, mittels eines tarierten Stielröhrchens von etwa 10 *cm* Länge eingewogen und in den Bodenteil des an einem Stativ befestigten A gebracht. Man stellt unter D ein Becherglas mit destilliertem Wasser, so daß die Mündung von D einige Millimeter tief eintaucht. Durch B wird reinste rauchende Salpetersäure eingefüllt, bis die Kathode einige Millimeter damit bedeckt ist. Man fängt etwa 10 Min., nachdem die Substanz lebhaft zu reagieren begonnen hat, mit 4 Volt zu elektrolysieren an; bis zur vollkommenen Klärung und Entfärbung der Säure verstreichen zumeist 20 Min. Sollte eine längere Zeit erforderlich sein, so kann man die Elektrolyse zeitweise unterbrechen. Nach der Elektrolyse gießt man den Inhalt von A und Bechergläschen in eine schwarz glasierte Porzellanschale,

[1]) Gazz. chim. Ital. **67**, 133 (1937). — [2]) Gazz. chim. Ital. **37**, 426 (1907); vgl. außerdem diese Ztschrft. **44**, 255 (1905).

wäscht Apparat und Bechergläschen 3—4mal mit salpetersäurehaltigem Wasser aus und vereinigt die Waschwässer mit der Reaktionsflüssigkeit. Man versetzt diese mit einer Lösung von einigen Milligramm Bariumchlorid in ein wenig destilliertem Wasser und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Von hier an verläuft die Bestimmung mit unwesentlichen Unterschieden wie bei der Mikroschwefelbestimmung nach F. Pregl[1]). So wird z. B. das Aufnehmen des Schaleninhaltes mit konz. Salzsäure und das Eindampfen zur Trockne mehrmals wiederholt.

A. Schöberl[2]) (mit R. Jarczynski und P. Rambacher) findet I., daß die Makromethode zur quantitativen Schwefelbestimmung in organischen Verbindungen von W. Grote und H. Krekeler[3]) bei der Analyse folgender Stoffe sehr gut brauchbar ist: 1. Substanzen mit hohem Schwefelgehalt. 2. Schwer verbrennliche Naturstoffe mit geringem Schwefelgehalt, vor allem Disulfidkörper. Auch Keratine (insbesondere Schafwolle) und deren Abbauprodukte sowie Papainpräparate lassen sich glatt verbrennen. Diese Naturstoffe blähen sich beim Erhitzen im Quarzrohr stark auf, verschwelen; es bildet sich ein teeriger Beschlag, der stark durchgeglüht werden muß, gegebenenfalls mit einem Sauerstoffzusatz zur Verbrennungsluft. Der Aschenrückstand solcher Stoffe kann Sulfat enthalten und wird gesondert analysiert; man erhält dadurch einen Hinweis auf anorganisch gebundenen Schwefel. — Die Makroapparatur eignet sich auch sehr gut für Halbmikroanalysen, wodurch die Beschreibung an dieser Stelle gerechtfertigt erscheint. Für halbmikroanalytische Zwecke wird ein etwas kleineres Absorptionsgefäß verwendet als das von Grote und Krekeler angegebene. Es wird von Schott & Gen., Jena, hergestellt. Die Vorlage wird ober- und unterhalb des Glasfilters mit je etwa 5 *ccm* 5%iger säurefreier Wasserstoffperoxydlösung gefüllt. Nur in den Raum unter der Filterplatte kommen Glaskugeln zu etwa $^2/_3$ der Höhe. Auch der Tropfenfänger ist nach beendeter Verbrennung gut durchzuspülen. Bei der Verbrennung ist folgendes zu beachten: Der Luftstrom soll nicht zu lebhaft sein und ist in dem Maße zu regeln, wie sich die Substanz zersetzt; Rußbildung ist zu vermeiden; Schwefelwasserstoff darf nicht durchschlagen. Bei Verbindungen, die zur Verpuffung neigen, muß man besonders vorsichtig erhitzen. Während der Analyse scheidet sich jenseits des glühenden Rohranteils eine Schwefeltrioxydhaut ab. Man treibt sie nach vollständiger Verbrennung der Substanz durch ziemlich kräftiges Erhitzen in die Vorlage, bis in diese keine Schwefeltrioxydnebel mehr übergehen; auch der Schliff ist vorsichtig zu erhitzen. Die Schliffe sind heiß auseinanderzunehmen. — Bei stickstoff- und halogenfreien Stoffen kann die Endbestimmung der Schwefelsäure maßanalytisch erfolgen. Die Flüssigkeit wird am besten auf etwa 40 *ccm* eingeengt. Es empfiehlt sich, zur Titration mit 0,1 n-Natronlauge den Mischindikator von B. Groák[4]) zu verwenden. In Gegenwart von Stickstoff oder Halo-

[1]) Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 154 ff. (1930). — [2]) Angew. Chem. **50**, 334 (1937). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **98**, 463 (1934). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **99**, 427 (1934).

genen wird die Schwefelsäure gewichtsanalytisch bestimmt, bei Einzelbestimmungen als Bariumsulfat, bei Reihenbestimmungen als Benzidinsulfat. Die Konzentration der Schwefelsäure soll etwa 50 *mg*/100 *ccm* betragen. Man fällt sie in der Kälte mit 10—20 *ccm* der Benzidinchlorhydratlösung nach A. Friedrich und E. Bauer[1]) aus. Das Benzidinsulfat kann schon nach 30 Min., am besten auf einem Jenaer Glasfiltertiegel 10 G3, 3 G3 oder 3 G4 gesammelt werden, unter abwechselndem Waschen mit Wasser und Methanol. Die Trocknung bei 105° dauert 1 Stde.

II. Das Prinzip der Methode von Grote und Krekeler wird auch zu einem Mikroverfahren verwertet. Man kommt damit rascher zum Ziel als mit dem Perlenrohrverfahren von F. Pregl, die Rohrfüllung fällt weg. Die Apparatur (Abb. 23) besteht vor allem aus einem Quarzrohr und einer aufgeschliffenen Absorptionsvorlage. In das Quarzrohr (450 *mm* lang, 12 *mm* lichte Weite), das auf einem schwach geneigten Gestell liegt, sind zwei

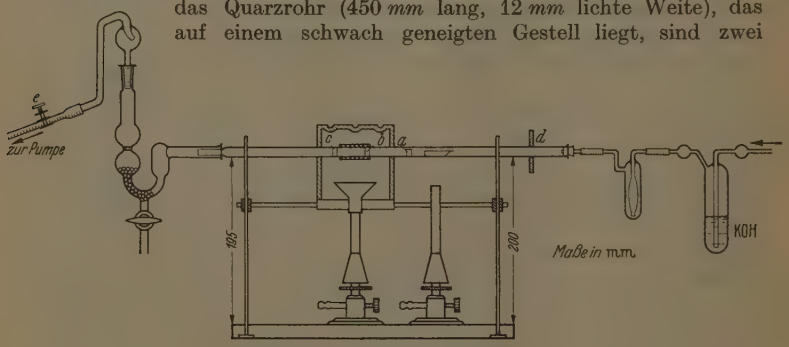


Abb. 23.

etwa 35 *mm* voneinander entfernte Quarzfilterplatten (b, c) und eine klare Quarzscheibe mit 3 *mm* weitem Loch (a) eingeschmolzen. Das Rohrstück um die Filterplatten wird von einem asbestgefütterten, verschiebbaren, mit einem Glimmerfenster versehenen Gehäuse umschlossen, innerhalb dessen das Rohr auf eine Strecke von etwa 60 *mm* geheizt wird. Die Absorptionsvorlage, in die eine Glasfilterplatte G4 von 12 μ Porenweite eingeschmolzen ist, wird mittels Normalschliffs an das Quarzrohr angefügt. Der Raum unter der Filterplatte ist teilweise mit Glaskugeln gefüllt. Die Vorlage enthält 5%ige Wasserstoffperoxydlösung. Ein Tropfenfänger stellt die Verbindung mit der Wasserstrahlpumpe her. Der Verbrennungsluftstrom, der zur Reinigung durch ein Kalilauge-Waschfläschchen streicht, wird durch den Schraubenquetschhahn e geregelt; d ist eine Asbestscheibe.

Verbrennnug. Das Absorptionsgefäß wird mit trockenen, kalten Schliffen an das Quarzrohr angeschlossen und das Porzellanschiffchen

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **104**, 461 (1936).

mit der Substanz auf etwa 1—2 *cm* an a herangeschoben. Die Einwage, deren Größe sich nach dem Schwefelgehalt der Probe richtet, beträgt gewöhnlich 4—8 *mg*, bei sehr geringem Schwefelgehalt entsprechend mehr. Man beginnt das Rohr langsam unter dem Gehäuse zu erhitzen, füllt 4 *ccm* 5%ige säurefreie Wasserstoffperoxydlösung in die Vorlage, drückt die Lösung mit einem Gummigebläse langsam durch die Sinterplatte in die untere Vorlagenhälfte und füllt weitere 4 *ccm* Wasserstoffperoxydlösung auf die Sinterplatte. Jetzt wird der bereits an die Wasserstrahlpumpe mit ziemlich stark zugeschraubtem Quetschhahn angeschlossene Tropfenfänger aufgesetzt und das Rohr sofort mit dem Wäscher verbunden. Der Luftstrom wird auf 4—6 Blasen/Sek. eingestellt. Sobald das Rohr zwischen c und b rot glüht, beginnt man die Substanz zu erhitzen. Das Schiffchen wird mit ganz kleiner Flamme vom Ösenende an erhitzt. Bei nicht verkohlenden Substanzen gibt man einige Rohrzuckerkryställchen in den vorderen Teil des Schiffchens. Auf keinen Fall dürfen sich kohlige Produkte jenseits der Verbrennungszone abscheiden. Die Verbrennung dauert rund 15 Min. Am Schluß wird das Quarzrohr bis zum Gehäuse hin mit voller Flamme gut durchgeglüht. Bezüglich des im Rohrende und Schliff abgeschiedenen Schwefeldioxyds gilt das bei der Makrobestimmung Gesagte. Sind auch in der unteren Kugel der Vorlage keine Nebel mehr sichtbar, so werden Vorlage und Rohr in der Hitze voneinander gelöst. — Die Vorlage wird entleert und samt dem Tropfenfänger 3mal mittels eines Gummigebläses ausgewaschen. Das Flüssigkeitsvolumen beträgt 40—50 *ccm*. Ist die Substanz stickstoff- und halogenfrei, so titriert man die heiße Lösung wie üblich mit 0,01 n-Natronlauge unter Verwendung des Indikators von Groák. — Eine gravimetrische Endbestimmung wird nach R. Guillemet[1]) durch Benzidinfällung ausgeführt. Hierzu ist die Vorlageflüssigkeit auf etwa 5 *ccm* einzuengen. Benutzt man das Fällungsreagens von Guillemet, so verwendet man davon 1—2 *ccm*, nimmt man jedoch das Reagens von Friedrich und Bauer (s. oben), so verwendet man von diesem 2,5 *ccm*. Nach $^1/_2$ Stde. wird der Niederschlag am besten auf einem Glasfilter gesammelt, z. B. im Glasfiltertiegel 63 a G4 oder in der Mikroglasfilternutsche 154 g3 der Firma Schott & Gen., Jena. Das Nachspülen des Gefäßes und das Waschen[2]) auf dem Filter erfolgt 2—3mal tropfenweise nacheinander mit 10—20 Tropfen Wasser und 20—40 Tropfen Methanol. Die gewichtsanalytische Bestimmung ist immer dann auszuführen, wenn (bei Flüssigkeiten) Capillaren mit Kaliumchlorat verwendet worden sind. — Die Mikroapparatur kann auch zu Halbmikrobestimmungen verwendet werden.

Einige Verfahren für die Mikro-Elementaranalyse organischer Borverbindungen beschreibt H. Roth[3]). I. Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs. Als oxydierender Zusatz, der im Bereich der Verbrennungstemperatur eine flüssige Schmelze bildet, wird

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **97**, 127 (1934). — [2]) Zuerst mit Wasser! — [3]) Angew. Chem. **50**, 593 (1937).

Vanadinpentoxyd[1]) angewendet. Die Oxydation ist so stark, daß auch Carbonatbildung verhindert wird; daher kann VanadinV-oxyd bei der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung von Alkali- und Erdalkalisalzen, auch von borfreien, an Stelle von Kaliumbichromat zugesetzt werden. — Reagens: Vanadinpentoxyd Merck, im Exsiccator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt. — Ausführung: Die in Platin- oder Porzellanschiffchen eingewogene Substanz wird mit 2 Spatelspitzen VanadinV-oxyd überschichtet. Dann wird die Verbrennung ganz normal ausgeführt. Nach der Bestimmung wird das VanadinV-oxyd durch Kochen mit 5 n-Lauge aus dem Schiffchen herausgelöst.

II. Die Bestimmung von Metallen als Sulfat erfolgt durch Zusatz von Schwefelsäure und Methanol. Der entstehende Borsäuremethylester wird abdestilliert[2]). — Ausführung: Die in einen Platin- (Porzellan)-tiegel mit Deckel eingewogene Substanz wird mit 2 Tropfen konz. Schwefelsäure und dann vorsichtig mit 0,5 *ccm* Methanol versetzt. Der offene Tiegel wird auf einen größeren Platindeckel gestellt und in einem Abstand von etwa 15—20 *cm* von unten mit einer kleingestellten Bunsenflamme erhitzt. Die Temperatur ist so zu regeln, daß Borsäuremethylester und Alkohol in 10—15 Min. abdestilliert sind. Nun wird der Tiegel mit seinem Deckelchen geschlossen und die Veraschung von oben herunter ausgeführt. Sollte der Rückstand auch nach starkem Glühen noch nicht rein aussehen, so ist das Abrauchen mit 1 Tropfen Schwefelsäure und 0,3 *ccm* Methanol zu wiederholen. Die Genauigkeit beträgt $\pm$ 0,2%.

III. Die Bestimmung des Bors kann nach zwei Prinzipien vorgenommen werden. Prinzip a): Die organische Substanz wird mit wasserfreiem Natriumcarbonat geschmolzen, die Schmelze mit Salzsäure zersetzt und nach dem Verjagen des Kohlendioxyds gegen Phenolphthalein neutralisiert[3]). Das Flüssigkeits-Endvolumen wird möglichst beschränkt und die stark abgekühlte Lösung mit Mannit versetzt. Nun wird bis zur bleibenden Rosafärbung titriert. Die Genauigkeit beträgt $\pm$ 0,2%. — Ausführung: 5—10 *mg* Substanz werden in einen ausgeglühten Mikro-Platintiegel ohne Deckel eingewogen und mit rund 150 *mg* geschmolzenem Natriumcarbonat überschichtet. Der Tiegel wird in einen Platinring[4]) gesetzt und zuerst vorsichtig von unten erwärmt, worauf die Temperatur allmählich gesteigert wird. Nach 3—5 Min. (kräftiges Glühen bis zur Hellrotglut) entfernt man die Flamme; ist nun die Schmelze noch nicht rein weiß, so wird weitergeglüht. Man bringt den Tiegel in ein 100 *ccm*-Titrierkölbchen aus Quarz, läßt aus einer Bürette 15 *ccm* 0,2 n-Salzsäure hinzulaufen und fügt 2—3 Tropfen 1%iger Phenolphthaleinlösung hinzu. Dann wird das Kölbchen über kleiner Flamme erwärmt. Man fügt, wenn nötig, weitere Salzsäure hinzu, neutralisiert mit 0,1 n-Natronlauge, säuert mit 1 Tropfen 0,2 n-Salzsäure an, kocht

[1]) Siehe J. Meyer und Hildegard Tischbierek, diese Ztschrft. **80**, 241 (1930). — [2]) Siehe P. H. Hermans, Ztschrft. f. anorg. Chem. **142**, 83, 107 (1925). — [3]) Siehe A. Rosenheim und H. Vermehren, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **57**, 1337 (1924). — [4]) F. Pregl und H. Roth, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 169 (1935).

5—7 Sek. (vom Beginn des Siedens an) und neutralisiert mit 0,01 n-Natronlauge bis zur eben erscheinenden Rosafärbung. Das Kölbchen wird sofort mit einem durchbohrten Gummistopfen samt Natronkalkrohr verschlossen und unter der Wasserleitung gut gekühlt. Man setzt 2 *ccm* kaltgesättigte Mannitlösung hinzu, läßt 3 Min. verschlossen stehen und titriert mit 0,01 n-Natronlauge bis zur deutlich bleibenden Rosafärbung. Der Laugenfaktor muß unter genau gleichen Bedingungen bestimmt und die Mannitlösung neutral sein[1]).

Das Prinzip des Verfahrens b), das bereits zur Borsäurebestimmung in Nahrungs- und Genußmitteln angewendet wird[2]), besteht darin, daß die Probesubstanz mit verdünnter Schwefelsäure und Methylalkohol versetzt, der gebildete Borsäuremethylester abdestilliert und in verdünnter Lauge aufgefangen wird. Nach Austreiben des Methanols auf dem Wasserbad wird die Lauge neutralisiert und die Borsäure nach (a) titriert. — Ausführung: In das Rundkölbchen (Abb. 24) werden mit einem langgestielten Wägeröhrchen 5—10 *mg* Substanz gebracht und mit 3 *ccm* eines Gemisches von 1 Teil Schwefelsäure und 2 Teilen Wasser und mit 5 *ccm* Methanol versetzt. Man läßt das Kühlerende etwa 0,5 *cm* tief in 10 *ccm* 0,1 n-Natronlauge eintauchen, die sich in einem 100 *ccm*-Quarzkölbchen befindet, und stellt den Sauerstoffstrom so ein, daß 1 Blase/1—2 Sek. in der Vorlage aufsteigt. Sind etwa 5 *ccm* übergegangen, so läßt man das Kölbchen vor Zusatz weiteren Methanols zuerst im Sauerstoffstrom erkalten. Man läßt nun durch den Innenschliff-Trichter 5 *ccm* Methanol zufließen und geht wie oben vor. Sind in der Vorlage nach weiterem Zusatz von 5 *ccm* Methanol 3 Destillate von je 5 *ccm* aufgefangen worden, so wird das Kölbchen auf ein siedendes Wasserbad gebracht. Die nach dem Vertreiben des Methanols zurückbleibende alkalische Lösung wird mit 0,1 n-Salzsäure gegen Phenolphthalein schwach angesäuert, ausgekocht, mit 0,01 n-Natronlauge neutralisiert und die Borsäure nach Zusatz von 2 *ccm* kalt gesättigter Mannitlösung nach (a) titriert. Berechnung für (a) und (b): log % Bor = log *ccm* (0,01 n-Natronlauge) + log F + (1 − log Einwage)[3]). Methode (b) ist ungefähr ebenso genau wie (a).

Abb. 24.

IV. Der Stickstoff von Borverbindungen wird am besten nach Kjeldahl bestimmt. P. Haas.

---

[1]) Mannit Merck braucht nicht eigens neutralisiert zu werden. — [2]) Zahlreiches Schrifttum im Original. — [3]) log F = 0,3823.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

P. Haas.

Mikrobestimmung charakteristischer Gruppen. F. H. Stodola[1]) hat eine Mikromodifikation der Methode von A. Verley und Fr. Bölsing[2]) zur Bestimmung der Hydroxylgruppen und Aminogruppen ausgearbeitet. — Reagenzien: 1. Essigsäureanhydrid. Ein Präparat „zur Analyse" wird destilliert; Anfangs- und Endfraktion werden verworfen. 2. Pyridin: Das Merckpräparat wird 1 Stde. über Bariumoxyd unter Rückflußkühlung erhitzt und dann abdestilliert, wobei die Fraktion von 114—115° aufgefangen wird. 3. Acetylierungsgemisch: 1 Vol. (1) wird mit 4 Vol. (2) vermengt. Wird das Gemisch in einer Flasche mit Schliffstopfen luftdicht aufbewahrt, so bleibt es mehrere Wochen lang titerkonstant. 4. Neutraler Alkohol: Alkohol wird über Ätznatron abdestilliert. 5. Gestellte alkoholische Natronlauge, rund 0,02 n, deren Herstellung im Original beschrieben wird. — Die Apparatur (Abb. 25) besteht aus dem Reaktionsgefäß a, dem Schliffstopfen b, dem eingeschliffenen Rückflußkühler d und der Gummiballpipette c. Auf d sitzt während der Bestimmung ein Dehydrit-Schutzrohr. Man titriert aus einer Wägebürette von 20—25 *ccm* Inhalt. Die Schliffe werden mit Vaselin geschmiert.

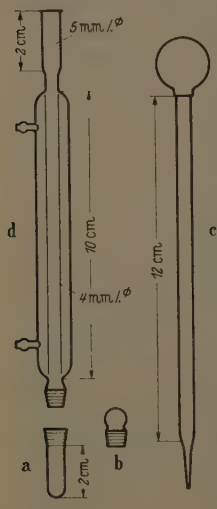


Abb. 25.

Ausführung: Mit jedem neuen Ansatz von (3) wird eine Blindbestimmung folgendermaßen ausgeführt: a samt b wird auf 0,01 *mg* genau gewogen, wobei a in einem Glasgestell aufrecht auf der Waagschale steht. Mittels c werden je nach dem Inhalt der Wägebürette 70—120 *mg* (3) vorsichtig auf den Boden von Gefäß a gebracht, das nun wieder gewogen wird. d wird auf a gesetzt und das Wasser laufen gelassen. Das Ende von a wird in die Bohrung eines Gummistopfens gesteckt, der auf dem Boden eines mit Glycerin gefüllten Abdampfschälchens steht. Dieses Bad wird 1 Stde. lang auf 95—100° gehalten, dann entfernt und a wird mit einem feuchten Tuch abgewischt. 1 *ccm* (2) wird in ein Probiergläschen eingemessen. Einige Tropfen (2) werden mit c aufgenommen und zum Abspülen des Kühlerrohres verwendet. a wird von d abgenommen und mit einer Pinzette in ein 50 *ccm*-Erlenmeyerkölbchen gebracht, das 2 *ccm* (2) enthält. Nun wird das Kühlerrohr mit dem Rest des 1 *ccm*-Anteils von (2) ausgespült und die Flüssigkeit im Erlenmeyerkölbchen aufgefangen. Man versetzt den Kolbeninhalt tropfenweise mit 3 *ccm* kohlensäurefreiem Wasser und spült die Kolben-

[1]) Mikrochemie **21**, 180 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **41**, 441 (1902). Einige neuere Verfasser siehe im Original.

wände mit 5,0 *ccm* (4) ab. Nach Zusatz von Phenolphthalein wird der Kolbeninhalt mit (5) titriert. Gegen Ende der Titration wird kohlendioxydfreie Luft über die titrierte Lösung geleitet. Die von 1 *mg* (3) gelieferte Anzahl Millimole Essigsäure läßt sich aus dem Gewicht der verbrauchten Lösung (5) berechnen. — Bei der eigentlichen Bestimmung geht man so vor wie bei der Ermittlung des Blindwertes. Die Probe wird in a vor Zusatz von (3) gewogen. Man verwendet soviel (3), daß ein Überschuß von wenigstens 100% Essigsäureanhydrid vorhanden bleibt. Im Original ist ein Berechnungsbeispiel enthalten.

Das Verfahren scheint für alle Oxy- und Aminoverbindungen brauchbar zu sein, die in Pyridin bei 100° beständig sind und schwer hydrolysierbare Acetate ergeben. Die Reaktion mit tertiären Hydroxylgruppen ist unvollständig. Die Methode ist zur Konstitutionsaufklärung verschiedener aus Bakterien isolierter Substanzen angewendet worden.

P. Haas.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Kreatininbestimmung. Über ein Verfahren zur colorimetrischen Bestimmung von Kreatinin berichten Baier und Walter[1]). Es handelt sich um das von E. Komm und Leinbrock[2]) angegebene Verfahren, das auf der Färbung beruht, die entsteht, wenn man zu einer alkoholischen m-Dinitrobenzoesäurelösung eine alkalische Kreatininlösung zusetzt. Die Färbung, die von Violett über Violettrot in Weinrot und schließlich in Rotorange übergeht, ist unbeständig. Das Verfahren ist nach Ansicht der Verfasser nicht geeignet, das Verfahren Folin-Jaffe[3]) zu ersetzen; es kann wegen starker Unregelmäßigkeiten und Abweichungen für lebensmittelchemische Zwecke keine Anwendung finden.

Mit der Beeinflussung der stufenphotometrischen Kreatininbestimmung durch fremde Stoffe haben sich J. Schormüller und H. Mohr[4]) befaßt. Verschiedene Fehlerquellen bezüglich der Jaffeschen Reaktion, auf die im Schrifttum hingewiesen worden war, wurden mit Hilfe des Stufenphotometers nachgeprüft. Die Verfasser fanden, daß diese Fehler für lebensmittelchemische Zwecke kaum ins Gewicht fallen, daß sie dagegen bei klinischen und biochemischen Untersuchungen beachtet werden müssen. Zu den beeinflussenden Stoffen zählen u. a. Acetonkörper der klinischen Chemie, Zuckerabbauprodukte, Brenztraubensäure. Besonders bei der Bestimmung von Kreatinin als Differenz des Gesamt-Kreatinins und des präformierten Kreatinins treten starke

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **74**, 281 (1937). — [2]) Med. Klin. **32**, 1303 (1936). — [3]) O. Folin, vgl. diese Ztschrft. **44**, 459 (1905). M. Jaffe, vgl. diese Ztschrft. **26**, 121 (1887). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **75**, 97 (1938).

Störungen auf. Bei Gegenwart starken Laugenüberschusses findet man in Anwesenheit von Aceton, Histidin, Furfurol oder Hydroxylamin zu wenig Kreatinin. Dasselbe gilt unter bestimmten Umständen für Erdalkali- und andere Neutralsalze. Aminosäuren mit Ausnahme von Histidin stören nicht. Acetylaceton täuscht anfänglich einen zu hohen, später einen niedrigen Kreatiningehalt vor. Wie schon oben angedeutet, ist Dinitrobenzoesäure für Messungen am Stufenphotometer weniger geeignet als Pikrinsäure.

Eine verbesserte Methodik der Kreatininbestimmung durch Verwendung von Aluminiumhydroxyd zwecks adsorptiver Entfernung von störenden Begleitsubstanzen hat E. Remy[1]) ausgearbeitet. Durch Versuche hat der Verfasser festgestellt, daß Kreatinin durch reines Aluminiumhydroxyd nicht adsorbiert wird, dagegen der größte Teil der Fleischextraktlösungen bzw. deren färbende Substanz. Verwendet wurden für die Filtration Aluminiumkerzen, die wie folgt angefertigt wurden: Eine beiderseitig offene Zylinderröhre (a) aus starkem Glas (300 *mm* hoch, 25 *mm* lichte Weite) wurde an einem Ende mit etwas fettfreier Watte verschlossen und auf eine Siebplatte (s) gestellt, auf der ein entsprechend großes Filter (f) lag. Mittels Gummirings ist die Röhre am Trichterrohr befestigt (s. Abb. 26). Röhre samt Trichter wird dann auf eine Saugflasche (Sg) gesetzt und die Röhre mit Aluminium oxydatum hydricum purissimum (Merck) alkalifrei, das vorher in kleinen Anteilen in einem Mörser mit reinem Petroläther verrieben wurde, gefüllt bis zu einer Höhe von 120 *mm*. Der Petroläther wird restlos abgesaugt, hiernach kann die Röhre für Kreatininbestimmungen Verwendung finden. Es wurden beim Filtrieren der Fleischauszüge teils farblose, teils nur schwach gelb gefärbte Lösungen erhalten, in denen sich die colorimetrische Kreatininbestimmung leicht und schnell durchführen ließ. Die erhaltenen Werte lagen durchweg etwas über den Werten, die nach der Methode des Schweizer Lebensmittelbuches erhalten wurden. R. Strohecker.

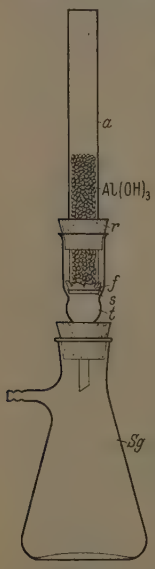


Abb. 26.

Untersuchung verschiedener Lebensmittel. Mikroskopische Untersuchung der „Frühlingskräuter" betitelt sich eine Arbeit von V. Moucka[2]). Der Verfasser gibt unter Hervorhebung der charakteristischen Merkmale eine umfassende anatomische Beschreibung vom knolligen Hahnenfuß, Ranunculus bulbosus, und vom Sauerklee, Oxalis acatosella, an Hand einer Reihe von Abbildungen. Für die mikroskopische Erkennung des knolligen Hahnenfußes kamen folgende Momente in Betracht: 1. Die auf beiden Seiten mit zahlreichen Spaltöffnungen versehene

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **74**, 383 (1937). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **74**, 412 (1937).

Blattepidermis. Besonders die wellig-buchtigen, bei stärkerer Vergrößerung knötchenartig verdickt erscheinenden Seitenwände der unteren Oberhautzellen geben wichtige Fingerzeige. Auch bei den Kelchblättern kommt diese Epidermis zum Teil noch ausgeprägter vor. 2. Die einzelligen, zugespitzten und an der Basis gekrümmten Deckhaare auf beiden Seiten der Blattspreite, am Blattstiel und auf der den Stengel abgekehrten Seiten der Blattscheiden und an dem Stengel. Auch an den Blüten befinden sich ähnlich geformte Deckhaare. 3. Die in den Nervenrinnen befindlichen, keulenförmigen, dünnwandigen Drüsenhaare der oberen Blattseite, die sich auch auf der dem Stengel zugekehrten Blattscheidenfläche und am Grunde der gegen den Blütenstiel zurückgeschlagenen Kelchblätter befinden. 4. Ferner Gewebselemente der Früchte, insonderheit der Fruchtwand, der Krystallschicht und des Endokarps. Zur Erkennung des Sauerklees können folgende Leitelemente dienen: 1. Die aus wellig-buchtigen Zellen zusammengesetzte Epidermis beider Seiten. Charakteristisch ist der über dem Spalt der Spaltöffnungen sichtbare, längliche dreieckige Ausschnitt der Nebenzellen der unteren Oberhaut. 2. Die schlanken, warzigen, an beiden Enden verjüngten Trichome beider Blattseiten, am Rande der Teilblättchen und am Blattstiel. 3. Die bis 100 μ langen, dünnwandigen, glatten, keulenförmigen Drüsenhaare an den Mittelnerven der Blattunterseite der Teilblättchen sowie am Rande und Stiel des Blattes. 4. Die Oxalatdrüsen, besonders in älteren oder braunen, abgestorbenen Blättern. In einer weiteren Mitteilung bespricht V. Moucka[1]) den Nachweis des Frühlingsfingerkrautes, Potentilla verna und Potentilla heptaphylla. Der Verfasser gibt an Hand von Abbildungen wiederum einen Überblick über die charakteristischen Merkmale der einzelnen Arten. Die Ausführungen werden zweckmäßig im Original nachgelesen.

W. Plahl[2]) bespricht ein Verfahren zum Nachweis der Milchgefäße und der Milchröhren in Kaffeesurrogaten, wie Zichorienwurzeln oder Feigenkaffee. Der Nachweis beruht auf der Färbung der Milchsaftelemente mit Hilfe von Kroemerscher Lösung (0,01 *g* SudanIII in 5 *ccm* 96%igem Alkohol + 5 *ccm* Glycerin). Zur Aufhellung versetzt man 0,5—1,0 *g* Substanz in einem Reagensrohr mit 10 *ccm* Wasser und darauf mit 2—3 Tropfen 25%igem Ammoniak und 3—4 Tropfen 30%igem Wasserstoffsuperoxyd. Darnach wird filtriert und der feuchte Filterrückstand auf einem Uhrglas mit Kroemerscher Lösung versetzt. Nach 1 Stde. kann das aufgehellte Material in Glycerin oder in der Lösung der mikroskopischen Prüfung unterworfen werden. Die Milchsaftelemente sind fast stets deutlich rot gefärbt. Doppelfärbungen lieferten kein befriedigendes Ergebnis.

Mit dem Nachweis von Fremdfett in Kakaobutter hat sich B. Paschke[3]) befaßt. Die vom Verfasser schon früher[4]) angegebene Methode, die auf der fraktionierten Destillation der Äthylester bzw. auf den daraus gewonnenen Differenzzahlen beruht, wurde in der Arbeit auf

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **75**, 330 (1938). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **75**, 324 (1938). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **75**, 316 (1938). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **98**, 212 (1934); **103**, 383 (1935).

Verfälschungsmittel tierischer Herkunft, also auf tierische Fette, angewendet. Untersucht wurden Rinderfett, Hammeltalg, Schweine- und Pferdefett. Die Differenzzahl von Kakaofett wird durch die Fremdfette proportional erhöht. In einer weiteren Arbeit hat B. Paschke[1]) den Fremdfettnachweis in Kakaobutter vereinfacht und verschärft. Einzelheiten sind im Original nachzulesen.

Mit dem Nachweis eines Lecithinzusatzes zu Kakaoerzeugnissen haben sich H. Fincke und P. Niemeyer[2]) befaßt. Die Verfasser fanden, daß das Verfahren von Ch. Meurice (s. u.) bessere Ergebnisse liefert als das Verfahren, das sich der alkohollöslichen Phosphorsäure bedient. Die Methode von Ch. Meurice wird in folgender Weise durchgeführt: 10 *g* Schokolade werden in einem 205 *ccm*-Kolben mit 125 *ccm* einer Mischung von 80% Benzol und 20% Alkohol 2 Stdn. am Rückflußkühler im Wasserbad erhitzt. Man füllt mit dem Benzol-Alkohol-Gemisch auf die Marke 205 auf und filtriert durch ein Faltenfilter. 170 *ccm* des Filtrats befreit man durch Destillation vom Lösungsmittel und trocknet den Rückstand bei 105°. Nach dem Erkalten gibt man 50 *ccm* wasserfreien Äther zu und läßt unter Umschütteln $^1/_4$ Stde. stehen. Hierauf filtriert man durch ein glattes Filter, wäscht mit wenig Äther nach und dampft das Filtrat ein. Im Rückstand wird die Phosphorsäure bestimmt. — Trotz verschiedener Abänderungen gelang es den Verfassern nicht, das gesamte zugesetzte Lecithin wiederzufinden.

Mit der Bestimmung der schwefligen Säure in Süßmosten haben sich M. Fischler und H. Kretzdorn[3]) befaßt. Die Verfasser haben die Methode von S. Rothenfußer[4]) etwas abgeändert: Sie destillieren aus 50 *ccm* Süßmost die schweflige Säure in derselben Weise wie Rothenfußer ab, indem sie als Vorlage 25 *ccm* n-Kalilauge benutzen und 75 *ccm* Flüssigkeit in die Vorlage überdestillieren. Man spült über in einen 150 *ccm*-Erlenmeyerkolben, säuert mit 10 *ccm* Schwefelsäure (1 + 3) an und titriert mit 0,02 n-Jodlösung. Die nach dieser Methode erhaltenen Werte stimmen mit denjenigen der Rothenfußer-Methode zufriedenstellend überein.

Mit dem Begriff „Sahnetunke" befaßt sich B. Rank[5]). Nach einem Gerichtsurteil verdient eine Tunke mit 1% Milchfett nicht die Bezeichnung Sahnetunke, sie darf höchstens als „Tunke mit Sahnezusatz" bezeichnet werden. R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

L. Hänel. P. Haas.

Kunststoffe. Neuere physikalische Verfahren zur Kunststoffprüfung teilt R. Vieweg[6]) mit. Wichtig ist die Bestimmung des Brechungsindex von Kunststoffen. Die Abhängigkeit von der Tempe-

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **75**, 318 (1938). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **75**, 320 (1938). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **75**, 38 (1938). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **82**, 93 (1930). — [5]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **75**, 432 (1938). — [6]) Angew. Chem. **50**, 641 (1937).

ratur läßt sich in dem üblichen Gebrauchsbereich bis etwa 70° durch Verwendung eines Ultra-Thermostaten leicht bestimmen. Die Wärmeleitfähigkeit wird statt durch direkte Messung aus dem Produkt von Temperaturleitzahl, spezifischer Wärme und dem spezifischen Gewicht ermittelt. Die spezifische Wärme läßt sich im Dampfcalorimeter messen.

Mit der Frage der Güteprüfungen von Kunststoffen beschäftigt sich P. A. Thiessen[1]). Nachdem die geübten Kennzeichnungsverfahren vom Ausschuß für Güteprüfung der Kunststoffe gesammelt und ausgewertet werden, wird als dringendes Problem, neben dem Aufsuchen neuer kennzeichnender Größen, die wissenschaftliche gründliche Erforschung der Zusammenhänge zwischen stofflicher Natur, Verarbeitung und Eigenschaften der Kunststoffe gefordert, um so zu einer Vereinfachung der Kennzeichnung zu kommen.

Ähnliche Forderungen werden in einer Abhandlung Probleme der Materialprüfung bei Kunststoffen von G. Pfestorf[2]) gestellt. Dringlich ist die Aufgabe, die Stoffeigenschaften zu ermitteln, durch die Voraussagen über die grundsätzliche Verwendungsmöglichkeit eines neuen Werkstoffes gemacht werden können, sowie die Anpassung der Prüfmethoden an die in der Praxis auftretenden Bedürfnisse.

L. Hänel.

Feuerfeste Stoffe. Ein Apparat zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von feuerfesten Stoffen bei hohen Temperaturen ist von J. L. Finck[3]) konstruiert worden; er hat den Vorteil, Messungen innerhalb eines Temperaturbereichs von Zimmertemperatur bis 1093° zu ermöglichen, was zur Ermittlung der Wärme-Isolierung der beim Bau von Industrieöfen verwendeten Isolierstoffe sehr wesentlich ist.

Zur schnellen Bestimmung der Feuchtigkeit in feuerfesten Materialien durch die Destillationsmethode hat P. I. Dolinski[4]) einen einfachen Apparat gebaut, der es ermöglicht, in etwa 15 Min. den Wassergehalt mit einem Fehler von höchstens 0,4% zu ermitteln.

Eine Methode zur Analyse des Carborundums und von carborundumhaltigen feuerfesten Materialien hat W. F. Wepritzkaja[5]) ausgearbeitet. Im vorhandenen Schrifttum gibt es keine hinreichend entwickelte Analysenmethode, welche die Bestimmung der üblichen Carborundumverunreinigungen: Kieselsäure, Aluminiumoxyd, Eisenoxyd, Calciumoxyd und Magnesiumoxyd sowie Graphit ermöglicht. Durch Verbrennen des Materials im Sauerstoffstrom bei Verwendung von Schmelzen aus Blei, Bleidioxyd oder Mennige wird nur der Gesamtkohlenstoff ermittelt. Um den freien Graphit im Carborundum zu bestimmen, wird eine Methode vorgeschlagen, die es ermöglicht, den Graphit vor dem Kohlenstoff des Carborundums zu oxydieren. Es wird dabei zur Zersetzung des Materials eine Schmelze aus 97,5% Natrium-

[1]) Angew. Chem. **50**, 636 (1937). — [2]) Angew. Chem. **50**, 640 (1937). — [3]) Americ. Inst. Phys. Anniv. Meeting 1936, S. 31; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3202 (1937). — [4]) Feuerfeste Mater. (russ.) **5**, 383 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 153 (1938). — [5]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1191 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4668 (1937).

carbonat und 2,5% Kaliumnitrat verwendet; der Graphitgehalt wird nun durch Verbrennen im elektrischen Ofen bei 1000° erhalten, während der Gesamtkohlenstoff sich durch Verbrennen im Sauerstoffstrom auf dem üblichen Weg ermitteln läßt und die Differenz der beiden erhaltenen Werte den gebundenen Kohlenstoff darstellt. L. Hänel.

Einen hydraulischen Kurzkolonnenschlämmapparat für Untersiebkorngrößen gibt S. R. B. Cooke[1]) an. Es zeigt sich, daß sulfidische Flotationkonzentrate unter Anwendung von Saponin klassiert werden können. Der Apparat ermöglicht in 8 Stdn. eine Klassierung von 120—180 *g* Quarzpulver in 6 Fraktionen zwischen 52 und 9,3 μ; in 60 Stdn. läßt sich eine Klassierung in 10 Fraktionen zwischen 52 und 2,3 μ erreichen. L. Hänel.

Die Bedeutung und Bestimmung des Säuregehaltes gerbsäurehaltiger Tinten behandelt Karoly Ipolyi[2]). Er mißt den Gehalt an freien Säuren durch Ermittlung des spezifischen elektrischen Widerstandes. Die erhaltenen Zahlen werden als Maßstab für die Güte der Tinten verwertet. Ungenügender Säuregehalt verursacht Niederschläge und Hautbildungen; übermäßiger Säuregehalt verursacht schlechte Schwärzung, greift die Federn an und schlägt auf dem Papier durch. L. Hänel.

Mikrochemie. Technische Anwendungen. H. W. Hermance[3]) entwickelt die Capillaranalyse von Fr. Goppelsröder[4]) weiter. Wird die Verdunstung der Probeflüssigkeit dadurch verhindert, daß der Saugpapierstreifen mit einem engen Rohr umgeben wird, so vergrößert sich die Steighöhe. Wenn die Verdunstung überdies an einer bestimmten Stelle des Papiers durch Überleiten erwärmter Luft gesteigert wird, so läßt sich die Steighöhe willkürlich festlegen. Hierfür werden folgende Beispiele angegeben: 1. Nachweis von Nickelspuren im Stahl: Ein Filtrierpapierstreifen wird im unteren Teil mit Bariumcarbonat, im oberen mit Dimethylglyoxim imprägniert. Man läßt die Lösung der Stahlprobe in diesen Streifen aufsteigen und regelt die Sauggeschwindigkeit dadurch, daß man die Lösung in dem mit Dimethylglyoxim behandelten Teil verdunsten läßt. Das Eisen wird schon in der Bariumcarbonatzone festgehalten, während das Nickel-Ion in der Verdunstungszone einen roten Niederschlag erzeugt. 2. Analyse der Korrosionsprodukte an elektrischen Kontakten: Der Korrosionsbelag wird an einem Filtrierpapierstreifen 1 *cm* von dessen unterem Ende abgewischt. Durch Eintauchen des Streifenendes in organische Lösungsmittel werden a) Schmieröle und teerige Bestandteile, b) Seifen extrahiert und in getrennten Verdunstungszonen etwa 12 und 10 *cm* über dem Ausgangsmaterial quantitativ angereichert. Dann wird das Streifenende in Wasser getaucht und es werden c) die wasserlöslichen Salze in einer Verdunstungszone ungefähr 8 *cm* über dem Ausgangsmaterial

[1]) U. S. Dep. Interior. Bureau of Mines. Rep. Investig. **3333**, 39 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3990 (1937). — [2]) Mitt. Ung. Verb. Materialprüf. **14**, 73 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 4419 (1937). — [3]) Mikrochemie **21**, 300 (1937); vgl. auch diese Ztschrft. **115**, 429 (1938/39). — [4]) Vgl. diese Ztschrft **1**, 378 (1862) und zahlreiche spätere Arbeiten.

gesammelt. Der Streifen wird getrocknet und der Rückstand der Probe mit Salpetersäure behandelt. Nun folgt d) eine zweite Wasserextraktion, bei der die Verdunstungszone wieder tiefer verlegt wird. Die 4 Fraktionen werden aus dem Streifen herausgeschnitten und gesondert mikroanalytisch untersucht.

Der Mikroofen von F. Pavelka[1]) kann u. a. zur Ausführung von Vulkanisierproben in einem größeren Temperaturgebiet verwendet werden, um die günstigste Vulkanisierungstemperatur für Gummimischungen zu ermitteln.

A. Kutzelnigg[2]) weist wasserunlösliche Farbstoffe durch Mikrosublimation nach. In gefärbten Fasern, auch in nur wenigen Einzelfasern, lassen sich viele Indanthrenfarbstoffe (z. B. die Hansagelb-Sorten, Hansarot, Autolrot usw.) auf diese Weise leicht auffinden. Die Krystallformen der Sublimate sind so kennzeichnend, daß sogar chemisch nahe miteinander verwandte Handelssorten sicher unterschieden werden können. Im Original sind 4 in Mikrophotogrammen dargestellte Beispiele angeführt: 1. Hansagelb 3G (viereckige, längliche Stäbchen und unregelmäßige Aggregate kleiner Platten) und 2. Hansagelb 3R (lange, dünne, prismatische Stäbe oder kurze Prismen oder Plättchen) werden als im Steindruck ausgeführte Muster in etwa 1 *qmm* Größe einem Musterbuche von Lackfarbstoffen entnommen. Das schon nach 10 Min. bei 200° erhaltene Sublimat ist zur Identifizierung vollkommen brauchbar. Von gebrauchsgraphischen Farbendrucken verschiedenster Art können Farbstoffe absublimiert werden, ohne daß eine Beschädigung dieser Drucke nachzuweisen ist. Da vor allem Hansagelb und -rot als Druckfarben sehr häufig verwendet werden und die Zeit ihrer Erfindung bekannt ist, kann man das erwähnte Verfahren auch für gerichtschemische Zwecke benutzen. In Abb. 3 des Originals sind von Hansarot B-Pulver bei 200° absublimierte Krystalle dargestellt. Es sind Nadeln, z. T. mit gebogenen Enden, und Prismen. Auch Indanthrengelb sublimiert schon bei 200°. Andere Indanthrenfarbstoffe, vor allem auf der Faser, erfordern höhere Temperaturen. Aus Abb. 4 im Original ersieht man das bei 300° aus dem Pulver von Indanthrenbraun G erhaltene Sublimat von kennzeichnenden, kurzen, nagelförmigen Krystallen.

A. A. Benedetti-Pichler[3]) beschreibt die Analyse eines roten und eines schwarzen Pigments, die in eingeschnittenen Schriftzeichen auf altchinesischen „Orakelknochen" enthalten sind: a) Mit Hilfe eines vereinfachten Leitz-Manipulators werden einige Teilchen des roten Pigments mit einer Stahlnadel losgekratzt und dann mit einer Glasnadel in ein auf einem Objektträger liegendes Wassertröpfchen gebracht. Unter dem Mikroskop erscheint ein Gemisch zinnoberroter und hellfarbiger Teilchen, das auch nach Räuchern mit Salzsäuredämpfen unverändert bleibt. Die hellen Teilchen zeigen Doppelbrechung und dürften aus dem

[1]) Mikrochemie **22**, 247 (1937); vgl. auch diese Ztschrft. **116**, 53 (1939).
[2]) Österr. Chem. Ztg. **40**, 345 (1937). — [3]) Mikrochemie **21**, 303 (1937).

Boden stammen, aus dem die Altertümer ausgegraben wurden. Der Abdunstungsrückstand des Tropfens wird mit $CaCl_2$-Lösung und Bromdämpfen behandelt. Dadurch lösen sich die roten Teilchen ganz auf und es erscheinen unter dem Mikroskop bald reichlich Gipskrystalle. Demnach enthält das Ausgangsmaterial Schwefel. Nach vollkommenem Eindunsten des Probetröpfchens wird der Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, die Lösung in eine Capillare eintreten gelassen; nach Einschieben eines feinen Kupferdrahtstückchens in die Capillare wird diese beiderseits zugeschmolzen und auf dem Wasserbad erhitzt. Die Amalgamierung des Drahtes ist mit freiem Auge eben noch wahrzunehmen. Beim Erhitzen des gewaschenen und getrockneten Drahtes in einer fein ausgezogenen Capillare entstehen einige mikroskopische Quecksilbertröpfchen[1]). Die Quecksilbermenge ist der Schwefelmenge schätzungsweise äquivalent. Die roten Teilchen sind also QuecksilberII-sulfid. — b) Das schwarze Pigment besteht aus organischem Material von unaufgeklärtem Ursprung.

Die Mikro-Gasanalyse von Argon-Stickstoff-Mischungen haben J. A. M. van Liempt und W. van Wijk[2]) vor allem für die Untersuchung des Inhalts gasgefüllter Glühlampen ausgearbeitet. — Vorbereitung der Lampe zur Analyse. Man überzeugt sich mit Hilfe eines Ruhmkorff-Induktoriums oder einer Hochfrequenz-Wechselstrom-Apparatur davon, daß die Lampe mit Gas gefüllt ist und prüft sie durch 1stündiges Brennenlassen auf Dichtigkeit. Der Sockel der Lampe L wird mechanisch oder mit Salpetersäure entfernt. Dann wird der Lampenkitt mit siedender Lauge weggelöst und L wird mit Picein auf der Plattform Q (Abb. 27, S. 79) vakuumdicht derart befestigt, daß das Ende des Pumpröhrchens in die offene Metallröhre U paßt.

Die Apparatur besteht aus folgenden Teilen: Die einseitig geschlossene Röhre E aus Chromeisen von wenigstens 2,5 *mm* Wandstärke ist bei A an die übrige Apparatur angeschlossen, die aus Natron-Kalkglas von demselben Ausdehnungskoeffizienten wie dem des Chromeisens besteht. In E steht ein Eisenschiffchen mit reinem festen Lithiummetall. E ist von einem elektrischen Ofen O mit Chromnickeldrahtwindung umgeben. Dieser bewirkt die Entgasung des Lithiums, das später den Stickstoff nach A. Guntz[3]) absorbiert. Am Manometer M wird der Druck im Absorptionsraum abgelesen; die Menisken sind mit Hilfe des Hahnes T regulierbar, während die Hähne F und W die Verbindung mit dem Vakuum bzw. der Außenluft herstellen. Hahn K führt über ein durch flüssigen Stickstoff gekühltes U-Rohr und die mit Goldfolie gefüllte Röhre Z zur Spektralröhre G. Der Spektralraum kann durch Hahn V mit der Hochvakuum-Apparatur in Verbindung gesetzt werden. Auch diese Leitung enthält einen Kühler mit flüssigem Stickstoff. Das Ansatzrohr H von höchstens 0,8 *mm* Wandstärke dient zur Kondensation des Argons bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs nach beendeter

[1]) Dieses Verfahren erinnert an eine Phase der Mikro-Quecksilberbestimmung von A. Stock und H. Lux, vgl. diese Ztschrft. **93**, 477 (1933). — [2]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56**, 310 (1937). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **36**, 187 (1897).

Absorption des Stickstoffs. Hahn D führt zum Verbrennungsraum P; in diesen ist ein Platindraht eingeschmolzen, der durch einen Akkumulator von 6 Volt unter Vermittlung eines Widerstandes zum Glühen gebracht wird. An P ist Manometer N angeschmolzen. Durch Hahn X tritt reiner Sauerstoff ein. P dient zur Prüfung auf die Anwesenheit von Wasserstoff oder Kohlenoxyd. In das unterbrochene Glasrohr R, dessen 2 Teile durch einen Schlauch S verbunden sind, reicht U, das oben das Ende des Pumpröhrchens umfaßt. Durch Hin- und Herbiegen des unteren, dicken Teiles von R wird das Pumpröhrchen abgebrochen.

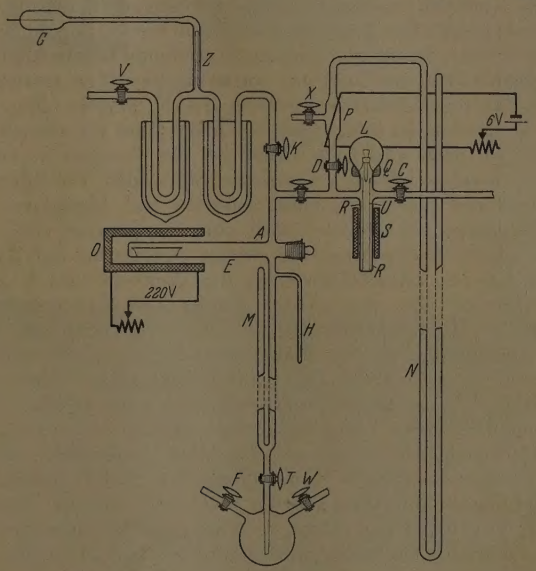


Abb. 27.

Die Hähne C, V führen zur Hochvakuumpumpe mit Mac Leod-Vakuumkontrolle.

Arbeitsweise. Nachdem L auf Q befestigt worden ist, wird die ganze Apparatur hoch evakuiert und das Lithium etwa 15 Min. lang bei 500° entgast; nach völliger Abkühlung werden C, K, D geschlossen; das Ende des Pumpröhrchens wird abgebrochen. So bald wie möglich wird sowohl B geschlossen als auch M abgelesen und die Temperatur verzeichnet. Das Lithium wird nun auf 350° erhitzt und der Stickstoff allmählich absorbiert. Nach beendeter Absorption, meist nach $^1/_2$ Stde., ist die Farbe der Entladung von Rotviolett in Bläulichweiß übergegangen. Jetzt wird O entfernt und nötigenfalls mit Wasser und strömender Luft gekühlt, M wird wieder abgelesen und die Temperatur kontrolliert. Der Stickstoffgehalt wird unter Anbringung der nötigen Korrekturen berechnet. Zwischendurch ist D geöffnet und ein Teil des Gases in P eingelassen

worden. Man liest N ab und läßt durch X Sauerstoff im Ausmaß von 10—20% des geamten in P vorhandenen Gasvolumens ein. N wird ein zweites Mal abgelesen und der Platindraht einige Minuten auf Weißglut erhitzt. Nach Ausschalten der Stromzufuhr zum Platindraht und vollständigem Erkalten wird N wieder abgelesen. Zur Identifizierung des Argons wird jetzt das Gas mit flüssigem Stickstoff in H kondensiert. Der Dampfdruck des Argons bei der Temperatur des unter Atmosphärendruck siedenden Stickstoffs beträgt etwa 21 *cm*. Es ist empfehlenswert, zu gleicher Zeit mit diesem Abschnitt der Analyse ein mit Manometer versehenes Gefäß mit sehr reinem Argongas in flüssigen Stickstoff zu tauchen. Liegt bei der eigentlichen Analyse reines Argon vor, so müssen beide Manometer gleichen Stand zeigen. — Ist die zu prüfende Lampe klein und wird nach Absorption nicht ein Enddruck von wenigstens 22 *cm* erreicht, so kann eine der beiden folgenden Arbeitsweisen gewählt werden: Man kann entweder die Kondensation sofort nach der Absorption vornehmen oder man kondensiert bei noch niedrigem Druck bei der Temperatur von unterhalb des Atmosphärendruckes siedendem Stickstoff. Durch Verschließen des Vakuumglases mit einem Gummistopfen und Abpumpen mit einer Rohvakuumpumpe (20—40 *mm*) wird eine Temperatur von —208° erreicht, wobei der Dampfdruck des festen Argons bis auf 2 *mm* sinkt.

Zur weiteren Identifizierung des Argons wird V geschlossen und das Argongas über den rechten Kühler und Z in G gebracht, das eine entfettete Platinelektrode enthält. G wird vorher mit einem beweglichen Gasbrenner erhitzt. Man spült G mehrmals mit dem Argongas aus, während die Elektrode mit einem Induktorium verbunden bleibt. Schließlich wird G mit einem Druck von etwa 5 *mm* gefüllt. Am besten wird jedoch nicht dieser Druck abgelesen, sondern es wird mit höherem Druck gefüllt und dann evakuiert; das blaue Argonspektrum geht allmählich in ein rotes über. Man schließt den Hahn, sobald sich eine schöne Glimmentladung rund um die Elektrode und eine Säule in dem dünneren Rohr gebildet hat. Dann wird das Spektralrohr abgeschmolzen. Man kann so an der Säule das reine Argonspektrum ohne fremde Linien erhalten.

Nach der beschriebenen Analysenmethode erhält man für künstliche Argon-Stickstoff-Mischungen die richtigen Werte. Das Gesamtvolumen des Absorptionsraumes zwischen K, D und C beträgt rund 15 *ccm*. Dadurch können Volumina von Stickstoff-Argongemischen bis hinunter zu 1 *ccm* und 0,66 Atm. Druck noch analysiert werden. Die Genauigkeit sinkt jedoch bei kleinerem Volumen. Mit Hilfe des so ermittelten Gehaltes kann man auch den ursprünglichen Gasdruck der Lampe berechnen, wenn man nach der Bestimmung das Innenvolumen der Lampe mißt. — Das einmal entgaste Lithium kann für mehrere Analysen verwendet werden.

Will man dieselbe Apparatur für Krypton-Stickstoff-Gemenge benutzen, so kondensiert man mit flüssigem Sauerstoff; der Dampfdruck des festen Kryptons beträgt dabei rund 2 *cm*. P. Haas.